F1812
(43)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

SERIE NOUĂ

Tomul XVI (XX)

Fasc. 1—2

1970

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848
1970 JAN 15

3

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

SERIE NOUĂ

Tomul XVI (XX)

FASC. 1—2

1970

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETELE DE REDACȚIE ALE SECȚIILOR

I. MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

Prof. dr. doc. Al. Climescu
Prof. em. Gh. Ciobanu
Prof. dr. doc. V. Petrescu

II. CHIMIE INDUSTRIALĂ

Prof. dr. doc. M. Dima
Prof. dr. ing. Gh. Chiriță
Conf. ing. Gh. Botez

III. ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

Prof. dr. doc. N. V. Boțan
Prof. dr. ing. D. Bărbulescu
Conf. dr. ing. L. Sebastian

IV. MECANICĂ TEHNICĂ

Prof. dr. doc. T. Părcaș
Prof. ing. G. d'Albon
Conf. ing. Cr. Linde

V. CONSTRUCȚII. HIDROTEHNICĂ

Conf. dr. ing. C. Ciobanu
Conf. ing. Vl. Boghian
Conf. dr. ing. A. Radu

VI. INDUSTRIE UȘOARĂ

Prof. ing. I. Ștefănescu
Conf. ing. V. Copilu
Conf. ing. V. Cociu

VII. ȘTIINȚE ECONOMICE

Conf. P. Mâlcomete
Conf. A. Jeanrenaud

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Lector dr. ing. ALFRED BRAIER (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

Autorii lucrărilor inserate în prezentul volum dedică aceste articole acad. Cristofor Simionescu, cu prilejul împlinirii a 50 de ani, în semn de omagiu şi preţuire a rodnicei şi prodigioasei sale activităţi

The authors of the papers published in this volume have dedicated their articles to Acad. Cristofor Simionescu, on his 50th birthday, as an honour and testimony to his fruitful and prodigious activity

Les auteurs ont l'honneur de dédier les articles publiés dans ce volume à l'Académicien Cristofor Simionesco, à l'occasion de son 50ème aniversaire, comme témoignage de leur haute estime pour une riche et prodigieuse activité

Die Autoren der anschliessenden Arbeiten widmen diese dem Akademiker Cristofor Simionescu, anlässlich seines 50. Geburstages zum Zeichen erlesener Hochachtung und Schätzung seiner reichen und vielfältigen Tätigkeit.

Авторы трудов, внесных в настоящий том, посвящают свои статьи академику Кристофору Симионеску к пятидесятилетию дня рождения в знак глубокого уважения и полного признания его продотворной и обширной деятельности.

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratraktár
366/1972

Acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR I. SIMIONESCU

1965

BME KÖZPONTI KÖNYVTÁR
F
1812
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
KÖZPONTI
1848
KÖNYVTÁRA

Dedicație

Acest volum al „Buletinului Institutului politehnic din Iași" este dedicat acad. prof. Cristofor I. Simionescu, cu ocazia împlinirii a 50 de ani de viață.

Acad. Cristofor Simionescu s-a născut la 17 iulie 1920 în comuna Dumbrăveni — județul Suceava, unde a urmat și școala primară, avînd-o ca învățătoare pe mama sa. După absolvirea Liceului Național din Iași, urmează studiile universitare la facultatea de chimie industrială a Școlii Politehnice „Gh. Asachi" din Iași. El obține în 1944 diploma de inginer chimist cu mențiunea „magna cum laudae" și în scurt timp, în 1948, susține strălucit teza de doctorat.

Reținut de la început în învățămîntul tehnic superior, devine în 1951 profesor și șef al catedrei de celuloză și hîrtie de la facultatea de chimie a Institutului politehnic din Iași, unde predă pentru prima oară în țară un curs de chimia lemnului. Această dată marchează începutul unei dezvoltări impetuoase a învățămîntului și cercetării științifice în domeniile pe care le ilustrează prin ampla sa activitate.

În munca didactică pe care o oficiază cu pasiune, calitățile deosebite de profesor ale acad. Cristofor Simionescu se împletesc cu dragostea și înțelegerea față de aspirațiile studenților, cu preocuparea profundă pentru instruirea și educarea tinerelor generații. Cursurile sale, caracterizate printr-o înaltă ținută științifică și concizie în expunere, sînt expresia grijii continue pentru transmiterea celor mai recente și mai valoroase rezultate ale cercetărilor și studiilor întreprinse pe plan național și mondial. Ele constituie o componentă esențială în cadrul pregătirii temeinice a viitorilor specialiști în diferitele domenii ale ingineriei chimice.

În anul 1948, este numit în colectivul de conducere a Institutului politehnic din Iași, iar după cinci ani devine rector al Institutului nostru, calitate pe care o deține și în prezent.

Activitatea științifică prestigioasă și multilaterală a acad. Cristofor Simionescu, desfășurată cu intensitate pe parcursul a peste două decenii, a avut ca urmare constituirea unei puternice școli de cercetare în domeniile chimiei și tehnologiei celulozei și hîrtiei și al tehnologiei compușilor macromoleculari sintetici, școală care se bucură de o înaltă prețuire pe plan național și o largă recunoaștere și apreciere internațională. Unul din colectivele pe care le conduce obține în 1952 Premiul de Stat pentru cercetările din domeniul structurii și valorificării unor proteine vegetale. În 1953, prof. Cristofor Simionescu este ales membru corespondent și apoi în 1963, membru titular al Academiei R. S. R. Din același an și pînă în prezent conduce în calitate de președinte filiala din Iași a Academiei R.S.R.

Cercetările întreprinse sub conducerea sa, sînt ancorate în domenii de certă semnificație pentru dezvoltarea în țara noastră a unei industrii chimice moderne și puternice. Într-un climat efervescent de muncă tenace și creatoare, s-au constituit colective puternice de cercetători, cu intense relații internaționale, ceea ce a creat premisele înființării la Iași, în 1956, a Institutului de chimie macromoleculară „Petru Poni". Aici acad. Cristofor Simionescu conduce secția de compuși macromoleculari organici pînă în martie 1970, cînd i se încredințează direcția institutului.

Rezultatele cercetărilor întreprinse sînt concretizate în peste 200 lucrări științifice originale, publicate în reviste de prestigiu din țară și de peste hotare (URSS, RDG, Italia, Franța, Belgia, RPB, RPP, RSC, Finlanda, SUA, etc). Acad. Cristofor Simionescu a obținut un număr de 20 de brevete și a publicat în ultimii ani patru monografii pe subiecte de mare actualitate: Chimia lemnului (1965), Chimia stufului (1966), Mecanochimia compușilor macromoleculari (1967) și Fracționarea compușilor macromoleculari (1969).

Concluziile amplelor studii realizate sub conducerea acad. Cristofor Simionescu au trezit un viu interes la numeroasele congrese și manifestări științifice unde au fost prezentate. Printre cele mai importante pot fi enumerate cercetările legate de studiul esențelor lemnoase pentru celuloză, cele consacrate mecanismului dezvoltării cancerului vegetal (Helsinki — 1957, Paris — 1960, Berlin — 1961, Sofia — 1962), contribuțiile la studiul stufului din Delta Dunării și celulozei din stuf (Taşkent — 1957, Gotwaldow — 1958, Grenoble — 1960, Lodz — 1960, Appelton — 1962, Budapesta — 1962, Belgrad — 1963), realizarea unei game largi de copolimeri grefați cu proprietăți remarcabile, folosind

monomeri vinilici, acrilici, dienici, heterociclici (Syracuza— 1962, Vladimir — 1963, Leipzig—1963 etc). Sînt abordate continuu direcțiile cele mai noi de cercetare ale chimiei macromoleculare, care se referă la sinteze de polimeri și copolimeri prin fotopolimerizare, radiopolimerizare, polimerizare ionică, obținerea de polimeri cu proprietăți semiconductoare, grefarea pe cale electrochimică etc.

Pe lîngă aportul științific adus la dezvoltarea ramurilor chimiei pe care le ilustrează, colectivele conduse de acad. Cristofor Simionescu sprijină continuu, cu competență, dezvoltarea industriei noastre chimice, cu care întreține o permanentă și strînsă legătură.

Cu perseverență, spirit de dăruire și exigență, acad. Cristofor Simionescu a îndrumat formarea a numeroși cercetători care au contribuit la afirmarea școlii științifice ieșene din domeniul chimiei. Sub conducerea sa și-au susținut tezele 15 doctori ingineri, iar în prezent alți 40 de doctoranzi își pregătesc lucrările de doctorat la Catedra de macromolecule naturale și sintetice a Institutului politehnic din Iași sau la Institutul de chimie „Petru Poni".

Prestigiul școlii de cercetare ieșene a permis organizarea la Iași a trei Simpozioane internaționale de chimia și tehnologia celulozei (1961, 1965, 1968), precum și a primei Conferințe republicane de chimie macromoleculară (1968). Acad. Cristofor Simionescu conduce Comitetul de redacție al revistei „Cellulose Chemistry and Technology", care se bucură de un deosebit prestigiu în lumea științifică internațională, și este membru al societăților științifice „American Chemical Society", „TAPP" (USA), „ATIP" (Franța), „Société Chimique de France"; din 1967 reprezintă țara noastră în I.U.P.A.C., în calitate de delegat permanent.

Ca rector al Institutului politehnic din Iași, acad. Cristofor Simionescu are merite deosebite în dezvoltarea Institutului și a învățămîntului tehnic superior. De aproape două decenii el depune o muncă pasionată pentru ridicarea prestigiului școlii, prin modernizarea ei, formarea de noi cadre competente și dezvoltarea bazei materiale.

Trebuie subliniată în mod deosebit rodnica și multipla activitate social-politică și de stat pe care o desfășoară cu energia sa caracteristică acad. Cristofor Simionescu. Ales membru al Comitetului Central al P.C.R. la congresele al IX-lea și al X-lea, deputat în Marea Adunare Națională și membru în Consiliul de Stat, membru al Comitetului și biroului comitetului regional și apoi județean Iași al P.C.R., el desfășoară o activitate neobosită, întemeiată pe o solidă formație marxist-leninistă și potențată de un cald umanism, promovînd cu consecvență și simț de răspundere politica Partidului Comunist

Român. Pentru merite deosebite în activitatea didactică, ştiinţifică, de partid şi de stat, acad. Cristofor Simionescu a primit numeroase distincţii: „Medalia Muncii" (1949), „Ordinul Muncii" clasa a II-a (1953), „Ordinul Muncii" clasa I-a (1961), „Medalia a XL-a aniversare a P.C.R." (1961), „Medalia în cinstea colectivizării agriculturii" (1962), „Ordinul 23 August" clasa a III-a (1962), „Ordinul Tudor Vladimirescu" clasa a III-a (1968), „Ordinul Meritul ştiinţific" clasa a I-a (1966) „Ordinul Steaua Republicii Socialiste România" clasa a II-a (1970) precum şi titlul de „Om de ştiinţă emerit" (1969).

Personalitate complexă, de un uimitor dinamism, muncitor neobosit, acad. Cristofor Simionescu întruneşte calităţile unui chimist de mare autoritate, ale unui eminent profesor şi ale unui remarcabil organizator. Dedicat cu toată fiinţa cauzei progresului societăţii noastre socialiste, el consacră o mare parte din activitatea sa dezvoltării social-culturale a Iaşului, contribuind activ la mobilizarea tuturor resurselor spirituale de care dispune vechea cetate de scaun a Moldovei.

Cu prilejul împlinirii vîrstei de 50 de ani, redacţia noastră, mandatară a cadrelor didactice din Institutul politehnic din Iaşi, a cercetătorilor filialei din Iaşi a Academiei R.S.R., a numeroşilor specialişti de mare prestigiu din ţară şi străinătate care au ţinut să insereze articole în acest volum, urează acad. Cristofor Simionescu mulţi ani de sănătate, muncă rodnică şi noi succese în activitatea sa neobosită închinată dezvoltării ştiinţei, economiei şi culturii româneşti.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2 1970

SUMAR

Pag.

Secţia I

MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

AL. CLIMESCU, O clasă de funcţii multivoce (franc., rez. rom.) . . 1

D. MANGERON şi M. N. OĞUZTÖRELI (Canada), Unele teoreme în cadrul unei teorii unitare a funcţiilor speciale (I) (franc., rez. rom.) 5

ŞT. RUSCIOR, Un sistem de ecuaţii diferenţiale obţinute în problema paralelismului în S_5 (franc., rez. rom.) 9

A. BRAIER, Funcţii exponenţiale pe algebre şi ecuaţii diferenţiale liniare ordinare (engl., rez. rom.) 13

C. ANDREIAN CAZACU, Asupra unui exemplu al lui L. I. Volkovîskii (franc., rez. rom.) 21

V. MURGESCU, Asupra unei probleme de minim (rom., rez. franc.) . 31

A. CORDUNEANU, Ecuaţii Volterra şi unele aplicaţii (franc., rez. rom.) 37

C. HUIU, Trasarea umbrelor în sistemul de referinţă plan-axial (rom., rez. franc.) 47

C. I. BORŞ, Torsiunea barelor ortotrope cu răsucire naturală (engl., rez. rom.) 53

R. V. DEUTSCH, GH. MAFTEI, Asupra oscilaţiilor unei reţele liniare într-un cîmp magnetic omogen (rusă, rez. rom.) 59

Secţia II

CHIMIE

H. F. MARK, S. M. ATLAS (S.U.A.), Noi polimeri — noi utilizări (engl., rez. rom.) 1

E. TURSKA (Polonia), Asupra policondensării prin precipitare (germ., rez. rom.) 11

Pag.

I. G. MURGULESCU, C. POTMISCHIL, Cinetica reacției dintre bromura de benziliden și metilatul de sodiu (germ., rez. rom.) . . . 23

R. VÎLCU, E. LUCINESCU, Funcții termodinamice de exces în soluții apoase de acid acetic (engl., rez. rom.) 29

J. TURKEVICH, Y. ONO (S.U.A.), Tehnica pulsației dinamice pentru studiul adsorbției (engl., rez. rom.) , ... 41

E. HUSEMANN, E. SIEFERT (R.F.G.), Asupra unei metode de acetilare a celulozei în mediu omogen (germ., rez. rom.) 47

J. W. BREITENBACH, H. AXMANN (Austria), Popcornpolimeri obținuți prin copolimerizarea acrilonitrilului cu stiren (germ., rez. rom.) . 53

G. CHAMPETIER, L. MONNERIE (Franța), Dinamica conformațională a lanțurilor macromoleculare flexibile (franc., rez. rom.) . . . 59

C. G. OVERBERGER, J. C. SALAMONE (S.U.A.), Proprietățile catalitice ale macromoleculelor sintetice nucleofile (engl., rez. rom.) . . 73

G. SMETS, B. ZEEGERS, A. NAVARRE (Belgia), Complecși macromoleculari donori-acceptori de electroni (engl., rez. rom.) . . . 81

R. RIPAN, N. PASCU, Studiul fenomenelor de adsorbție în procesul de cianurare a minereului aurifer tip Baia de Arieș (rom., rez. franc.) 97

C. GH. MACAROVICI, E. PERȚE, Combinații complexe cu hidroxiacizi. (XIII) Studiul potențiometric și conductometric al sistemului Ga^{3+} -acid gluconic și Ga^{3+} -gluconat de potasiu (franc., rez. rom.) . 103

T. GOLGOȚIU, I. ROȘCA, Studiul termogravimetric și al spectrului de absorbție în infraroșu al acetaților complecși de crom trivalent (rom., rez. franc.) 117

C. DRĂGULESCU, E. PETROVICI, D. LAZĂR-JUCU, M. BÎRZESCU, Unele proprietăți ale soluțiilor în funcție de coordinarea particulelor constitutive. Etilenglicolul ca ligand (germ., rez. rom.) . . 127

GH. ALEXA, D. CHISĂLIȚĂ, GH. CHIRIȚĂ, Studii asupra reacției dialdehidelor cu grupele funcționale ale unor amino-acizi ce se găsesc în structura colagenului (franc., rez. rom.) 139

P. H. HERMANS (Olanda), Asupra sintezei acidului tetrametil-succinic și a diamidelor sale (engl., rez. rom.) 153

GH. BOTEZ, C. GOREA, C. ONISCU, E. MERICĂ, Sulfamidele acizilor fenoxibutirici. (I) Derivați sulfamidați ai acizilor α-fenoxi-, α-crezoxi- și α-xilenoxi-butirici (engl., rez. rom.) 161

H. KÄMMERER (R.F.G.), Prepararea acizilor metacrilici oligomeri, molecular unitari. Un exemplu al unei reacții sintetice în matrice (germ., rez. rom.) 173

V. EM. SAHINI, M. CRAIU, Spectre Raman ale acetofenonei. (II) Influența alcoolilor asupra frecvenței și intensității de vibrație a grupei carbonil (engl., rez. rom.) 183

T. D. IONESCU, S. CONSTANTINESCU, I. SBÎRCEA, Contribuții la creșterea eficienței epurării apelor prin tratarea cu floculanți (rom., rez. engl.) 187

Pag.

J. C. BEVINGTON, M. JOHNSON, D. J. STAMPER (Anglia), Studiul cu trasori privind reactivitatea eterilor vinil-alchilici în unele reacţii radicalice (engl., rez. rom.) 197

K. TAKEMOTO, Y. MAKI, T. MATSUMIYA, R. FUJITA, M. IMOTO (Japonia), Polimerizarea radicală a monomerilor vinilici cu diferite azide (germ., rez. rom.) 205

D. FELDMAN, I. NEGULESCU, Polimerizarea şi copolimerizarea unor derivaţi vinilsulfonici (engl., rez. rom.) 213

T. FÖLDES-BEREZHNYKH, F. TÜDOS, L. JÓKAY, B. MOHOS (Ungaria), Cinetica polimerizării radicale. (XXIII) Cercetarea reactivităţii radicale a unor derivaţi dibenzofulvenici (engl., rez. rom.). . 221

C. CALISTRU, C. LEONTE, Modelarea macrocinetică a proceselor chimice industriale. (IV) Procesul chimic industrial tip dizolvare — reacţie chimică — formare şi creştere de germeni (rom., rez. franc.). 231

R. Z. TUDOSE, Un model general al reacţiilor necatalitice eterogene solid-fluid (engl., rez. rom.) 241

AL. DUCA, GH. MOROI, M. CARAMLĂU, Determinarea indirectă polarografică a cantităţilor submicrograme de fosfat, arseniat şi silicat în amestec (rom., rez. germ.) 257

ŞT. IVĂŞCAN, Repartizarea curentului şi a potenţialului în celulele electrochimice (germ., rez. rom.) 267

I. SAKURADA, T. OKADA, K. KONDERA (Japonia), Grefarea celulozei prin tehnica preiradierii (engl., rez. rom.) 273

H. U. USMANOV, S. G. IULCIBAEVA, A. VALIEV, A. A. IULCIBAEV (U.R.S.S.), Includarea şi modificarea celulozei (rusă, rez. rom.) . 279

E. POPPEL, GH. ROZMARIN, Influenţa destrucţiei asupra unor proprietăţi chimice şi superficiale ale celulozei (germ., rez. rom.) . . 291

Z. A. ROGOVIN, R. M. LIVŞIŢ (U.R.S.S.), Legile de bază ale metodelor de iniţiere chimică a copolimerizării grefate a celulozei (rusă, rez. rom.) 297

R. JOEDODIBROTO (Indonezia), B. RÅNBY (Suedia), Mecanismele de descompunere a xantogenaţilor unor modele ale celulozei. (II) Monoxantogenaţi ai 1,2-, 1,3- şi 1,4- diolilor (engl., rez. rom.) . 303

B. PHILIPP, H. DAUTZENBERG (R.D.G.), Asupra cineticii şi mecanismului de formare şi descompunere a xantogenatului (germ., rez. rom.) 315

KIM TAL HEN, S. DUMITRESCU, Polimerizarea derivaţilor acetilenici. (IX) Capacitatea de polimerizare a fenilacetilenei (franc., rez. rom.) 325

A. BLAŽEJ, L. ŠUTÝ, V. DEMIANOVÁ (Cehoslovacia), Contribuţii la studiul interacţiunii dimetilolureei cu acidul ligno-sulfonic (germ., rez. rom.) 329

F. KOZMÁL, J. HOSTOMSKÝ (Cehoslovacia), Bazele şi perspectivele procedeului turbionar de fabricare a furfurolului (germ., rez. rom.) 343

W. JENSEN (Finlanda), Progrese recente în procesele de dezincrustare (engl., rez. rom.) 351

Pag.

N. HURDUC, I. A. SCHNEIDER, Contribuţii la mecanismul degradării termice a celulozei şi a derivaţilor săi (engl., rez. rom.) . . . 357

GH. ROZMARIN şi R. LAZARO, J. P. QUILES, J. F. LE NEST (Franţa), Contribuţii la studiul destrucţiei fotochimice a celulozei (franc., rez. rom.) 363

E. SZWARCSZTAJN, K. PRZYBYSZ (Polonia). Efectul tratamentului cu ultrasunete asupra fibrelor celulozei (engl., rez. rom.) . . . 371

V. DIACONESCU, P. OBROCEA, Dezincrustarea stufului prin procedeul sulfat. Influenţa compoziţiei chimice a celulozei asupra proprietăţilor ei papetare (germ., rez. rom.) 377

A. V. BEIGHELMAN, IU. N. NEPENIN (U.R.S.S.), Mecanismul radicalilor liberi în reacţia de delignificare prin fierberea natron a lemnului (rusă, rez. rom.) 385

F. WULTSCH (Austria), Probleme referitoare la dispozitivele moderne de pregătire a materiei prime în industria hîrtiei (germ., rez. rom.) 393

A. CARPOV, ST. MAXIM, O. PETREUŞ, M. DIMA, Asupra reacţiilor polimerilor vinilici conţinînd grupe aminice cu compuşi organici ai sulfului. (I) Reacţia dintre poli(vinilamină) şi sulfura de carbon (franc., rez. rom.) 401

I. NANU, V. BOBOESCU-MANOVICIU, E. ŞECOSAN, Esteri ai acidului 9,10 -dihidro-antracen-endo- α, β -succinic ca model de studiu al plastifianţilor cu molecule mari (II) (germ., rez. rom.) . . . 411

I. V. IONESCU, V. KENYERES-URSU, D. A. ISĂCESCU, Asupra mecanismului de reacţie şi a structurii polimerilor de FAc obţinuţi în cataliza alcalină (rom., rez. franc.) 419

V. ABABI, P. ONU, Studiul proprietăţilor structural-adsorbtive ale unor diatomite din Dobrogea (rom., rez. franc.) 429

C. POPESCU, I. AFUSOAE, Repartiţia fosforului în diferite organe ale plantelor (franc., rez. rom.) 441

M. IONESCU, Asupra degradării glucidelor în organismele vii (rom., rez. franc.) 449

Secţia III

ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

N. V. BOŢAN, L. SEBASTIAN, E. BALABAN, Consideraţiuni asupra posibilităţilor de reglare a vitezei unui grup de două motoare asincrone funcţionînd coaxial (rom., rez. rusă) 1

N. GAVRILAŞ, R. OLAH, M. SLĂNINĂ, Transformator cu trei înfăşurări supus la tensiune de impuls (rom., rez. franc.) 9

E. LUCA, V. SCUTARU, Electreţi formaţi în cîmp pulsator (germ., rez. rom.) 19

H. ROSMAN, Teoreme de transfer a puterii active maxime în regimurile permanente sinusoidale rezonante ale cuadripolilor diporţi, liniari şi reciproci (II) (rom., rez. franc.) 25

Pag.

L. PREDA, Posibilitatea măsurării factorului de putere mediu în rețele trifazate fără conductor neutru, cu tensiuni echilibrate și curenți desechilibrați, cu ajutorul unui fazmetru sau al unui wattmetru monofazat (rom., rez. germ.) 31

A. POEATĂ, A. SAVA, D. IVAS, V. ALEXANDRESCU, Daunele provocate de întreruperile în alimentarea cu energie electrică a unei zone industriale (rom., rez. franc.) 35

I. BERGMAN, Cu privire la unele posibilități de limitare a curenților din circuitele generatorului trifazat cu colector autoexcitat (germ., rez. rom.) 45

GH. CÎRȚINĂ, Regimurile stabile ale parametronului funcționînd pe subarmonica a 3-a (franc., rez. rom.) 53

Secția IV

MECANICĂ TEHNICĂ

N. IRIMICIUC, I. IBĂNESCU, E. RUSU, Ecuații Volterra pentru sisteme mecanice constituite din solide rigide supuse la legături neolonome cu mobilitate liniară (franc., rez. rom.) 1

C. CIOBANU, P. MATEI, Dispozitiv electromagnetic pentru măsurarea momentului de frecare, în prezența vibrațiilor axiale (germ., rez. rom.) 7

G. D'ALBON, Considerații asupra sistemului deductiv pentru stabilirea consecințelor principiului al doilea în termodinamica fenomenologică (I) (rom., rez. franc.) 13

D. PERETZ, Influența rezistenței la detonație a combustibililor asupra reacției de predetonație în motorul antrenat (rom., rez. germ.) . 19

E. JUGUREANU, Studiul efectului Jacq prin metoda coeficientului α (franc., rez. rom.) 25

A. SIMIONESCU, Contribuții la calculul izolației termice a conductelor (engl., rez. rom.) 33

M. GAFIȚANU, Contribuțiuni la studiul capacității portante a angrenajelor cilindrice din poliamidă pe oțel. (III) Considerații asupra unor fenomene de deteriorare la angrenajele din poliamidă pe oțel (franc., rez. rom.) 37

GH. AILINCĂI, I. HOPULELE, I. MĂLUREANU, GH. BÎGU, Studii asupra unor nisipuri din Moldova cu privire la posibilitatea folosirii lor în amestecurile de formare (rom., rez. germ.) 47

S. CHIRIACESCU, Influența deformației statice a sistemului tehnologic asupra stabilității dinamice a procesului de prelucrare prin așchiere (germ., rez. rom.) 57

I. CONDREA, D. ZETU, Determinarea parametrilor forței principale de așchiere în procesul de strunjire longitudinală la oțelurile românești. (IX) Grupa oțel de turnare STAS 600—61 (rom., rez. franc.) 63

Pag.

Secția V

CONSTRUCȚII. HIDROTEHNICĂ

D. ATANASIU, C. ANTON, Considerații privind acumularea deformațiilor pe masive de pămînt solicitate la încărcări repetate (rom., rez. franc.) 1

AL. EFTIMIE, Distribuția tensiunilor în terenurile de fundații cu modul de deformație liniar variabil (rom., rez. franc.) 7

A. VULPE, Calculul structurilor prin „metoda traversării". Formularea matriceală a operatorului de traversare (I) (rom., rez. franc.) . . 11

A. MIHUL, C. CAPATU, D. DIACONU, A. CUCIUREANU, D. VATAMAN, Aderența barelor cu diametru mare de tip PC 90 (cu profil periodic) în beton de granulit (franc., rez. rom.) 21

GH. MĂRMUREANU, Apariția și dezvoltarea semiundelor de flambare la stîlpi cu pereți subțiri din aliaje de aluminiu (engl., rez. rom.) 29

I. BARBĂLATĂ, E. POPA, GH. GAVRILOV, Studiul deformațiilor pe modele prin metode fotogrametrice (engl., rez. rom.) 37

O. ALEXANDRESCU, Contribuții la simplificarea calculului hidraulic al canalelor cu scurgere liberă în mișcare uniformă (rom., rez. franc.) 43

I. BURLACU, C. BRANIȘTE, E. PĂUNEL, C. CARAMAN, Influența unor adaosuri de rășini fenol-formaldehidice asupra ipsosului de construcții (rom., rez. franc.) 47

Secția VI

INDUSTRIE UȘOARĂ

V. COCIU, Contribuții la studiul comportării la solicitări mecanice a îmbinărilor prin lipire (germ., rez. rom.) 1

F. REICHER, C. LIȘMAN, Cu privire la influența neregularității mașinii de cusut asupra procesului de îndesare a firului de bătătură la gura țesăturii (germ., rez. rom.) 15

M. MATEESCU, R. BUDULAN, Asupra determinării producției mașinilor de tricotat (rom., rez. engl.) 23

Secția VII

ȘTIINȚE ECONOMICE

P. MÂLCOMETE, C. NICOLICIOIU, G. MACARIE, Științele economice la Iași în perioada 1890—1900 (rom., rez. franc.) 1

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XVI (XX), Fasc. 1—2 1970

CONTENTS

Pp.

Section I

MATHEMATICS. THEORETICAL MECHANICS. PHYSICS

AL. CLIMESCU, Une classe de fonctions multivoques (French, Romanian summary) 1

D. MANGERON et M. N. OGUZTÖRELI (Canada), Quelques théorèmes dans le cadre d'une théorie unitaire des fonctions spéciales (I) (French, Romanian summary) 5

ŞT. RUSCIOR, Sur un système d'équations différentielles issues du problème de la correspondance par parallélisme en E_5 (French, Romanian summary) 9

A. BRAIER, Exponential Functions on Algebras and Ordinary Linear Differential Equations (English, Romanian summary) 13

C. ANDREIAN CAZACU, Sur un exemple de L. I. Volkovyski (French, Romanian summary) 21

V. MURGESCU, Sur un problème de minimum (Romanian, French summary) 31

A. CORDUNEANU, Équations Volterra et certaines applications (French, Romanian summary) 37

C. HUIU, Traçage des ombres dans le système représentatif plan-axial (Romanian, French summary) 47

C. I. BORŞ, Torsion of Orthotropic Naturally Twisted Bars (English, Romanian summary) 53

R. V. DEUTSCH, GH. MAFTEI, Vibration of a Linear Chain in a Homogeneous Magnetic Field (Russian, Romanian summary) 59

Pp.

Section II

CHEMISTRY

H. F. MARK, S. M. ATLAS (U.S.A.), New Polymers — New Uses (English, Romanian summary) 1

E. TURSKA (Poland), Über Fällungspolykondensation (German, Romanian summary) 11

I. G. MURGULESCU, C. POTMISCHIL, Die Kinetik der Reaktion zwischen Benzylidenbromid und Natriummethylat (German, Romanian summary) 23

R. VÎLCU, E. LUCINESCU, Excess Thermodynamic Functions in Aqueous Solutions of Acetic Acid (English, Romanian summary) . . . 29

J. TURKEVICH, Y. ONO (U.S.A.), Dynamic Pulse Technique for Studying Adsorbtion (English, Romanian summary) 41

E. HUSEMANN, E. SIEFERT (Federal Republic of Germany), Über eine Methode zur homogenen Acetylierung von Cellulose (German, Romanian summary) 47

J. W. BREITENBACH, H. AXMANN (Austria), Popcornpolymere bei der Acrylnitril-Styrol-Copolymerisation (German, Romanian summary) . 53

G. CHAMPETIER, L. MONNERIE (France), Dynamique conformationnelle des chaînes macromoléculaires flexibles (French, Romanian summary) 59

C. G. OVERBERGER, J. C. SALAMONE (U.S.A.), Catalytic Properties of Synthetic, Nucleophilic Macromolecules (English, Romanian summary) 73

G. SMETS, B. ZEEGERS, A. NAVARRE (Belgium), Polymeric Elektron Donor-Acceptor Complexes (English, Romanian summary) . . . 81

R. RIPAN, N. PASCU, Étude des phénomènes d'adsorbtion dans le processus de cyanuration du minerai aurifère de Baia de Arieș (Romanian, French summary) 97

C. GH. MACAROVICI, E. PERȚE, Combinaisons complexes avec des hydroxiacides. (XIII) Étude potentiométrique et conductométrique du système Ga^{3+} -acide gluconique et Ga^{+3} -gluconate de potassium (French, Romanian summary) 103

T. GOLGOȚIU, I. ROȘCA, Étude thermogravimétrique et du spectre d'adsorbtion en infrarouge des acétates complexes de chrome trivalent (Romanian, French summary) 117

C. DRĂGULESCU, E. PETROVICI, D. LAZĂR-JUCU, M. BÎRZESCU, Einige Lösungseigenschaften und ihre Abhängigkeit von der Koordination konstitutiver Partikel. Äthylenglykol als Ligand (German, Romanian summary) 127

GH. ALEXA, D. CHISĂLIȚĂ, GH. CHIRIȚĂ, Recherches concernant la réaction des dialdéhydes avec les groupements fonctionnels de quelques amino-acides qui se trouvent dans la structure du collagène (French, Romanian summary) 139

P. H. HERMANS (Netherlands), On the Preparation of Tetramethyl-succinic Acid and its Di-amide (English, Romanian summary) . . . 153

Pp.

GH. BOTEZ, C. GOREA, C. ONISCU, E. MERICĂ, Phenoxybutiric Acids Sulfamides. (I) The Sulfamidated derivatives of the α-Phenoxy-, α-Crezoxy- and α-Xylenoxy-butyric Acids (English, Romanian summary) 161

H. KÄMMERER (Federal Republic of Germany), Die Herstellung molecularеinheitlicher, oligomerer Methacrylsäuern. Ein Beispiel einer synthetischen Matrizenreaktion (German, Romanian summary) . . 173

V. EM. SAHINI, M. CRAIU, Raman Spectrum of Acetophenone. (II) Influence of Alcools on the Frequency and Intensity of Carbonyl Group Vibration (English, Romanian summary) 183

T. D. IONESCU, S. CONSTANTINESCU, I. SBÎRCEA, On the Increase of Efficiency of the Water Purification by Treatment with Flocculating Agents (Romanian, English summary) 187

J. C. BEVINGTON, M. JOHNSON, D. J. STAMPER (England), A Tracer Study of the Reactivity of Alkyl Vinyl Ethers in certain Radical Reactions (English, Romanian summary) 197

K. TAKEMOTO, Y. MAKI, T. MATSUMIYA, R. FUJITA, M. IMOTO (Japan), Die radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren durch verschiedene Azide (German, Romanian summary) 205

D. FELDMAN, I. NEGULESCU, Polymerization and Copolymerization of some Vinyl Sulphone Derivatives (English, Romanian summary) . . 213

T. FÖLDES-BEREZHNYKH, F. TÜDOS, L. JÓKAY, B. MOHOS (Hungary), Kinetics of Radical Polymerization. (XXIII) Ivestigation of Radical Reactivity of Some Dibenzo Fulvene Derivatives (English, Romanian summary) 221

C. CALISTRU, C. LEONTE, Les modèles macrocinétiques des processus chimiques industriels. (IV) Processus chimique industriel du type dissolution-réaction chimique-formation et développement des germes (Romanian, French summary) 231

R. Z. TUDOSE, A General Model of Solid-Fluid Non-catalytic Heterogeneous Reactions (English, Romanian summary) 241

AL. DUCA, GH. MOROI, M. CARAMLĂU, Indirekte Betimmung von Phosphat, Arseniat und Silikat kleiner als Mikrogrammeinheiten, mit Hilfe der Polarografischen Methode (Romanian, German summary) . 257

ŞT. IVĂŞCAN, Potenzial- und Stromverteilung in elektrochemische Zellen (German, Romanian summary) 267

I. SAKURADA, T. OKADA, K. KONDERA (Japan), Grafting onto Cellulose by the Pre-Irradiation Technique (English, Romanian summary) . . 273

H. U. USMANOV, S. G. IOULTCHIBAEVA, A. VALIEV, A. A. IOULTCHIBAEV (U.S.R.S.), Inclusion et modification de la cellulose (Russian, Romanian summary) 279

E. POPPEL, GH. ROZMARIN, Der Einfluss des Abbaues auf einige Chemische- und Oberflächen- eigenschaften des Zellstoffes (German, Romanian summary) 291

Pp.

Z. A. ROGOVIN, R. M. LIVCHITZ (U.S.S.R.), Lois de base des méthodes d'initiation chimique de la copolymérisation greffée de la cellulose (Russian, Romanian summary) 297

R. JOEDODIBROTO (Indonesia), B. RÅNBY (Sweden), The Decomposition Mechanisms of Xanthates of Model Compounds for Cellulose. (II) Monoxanthates of 1,2-, 1,3- and 1,4-Diols (English, Romanian summary) 303

B. PHILIPP, H. DAUTZENBERG (German Democratic Republic), Über Kinetik und Mechanismus von Xanthogenatbildung und -zersetzung (German, Romanian summary) 315

KIM TAL HEN, S. DUMITRESCU, La polymérisation des dérivés acétyléniques. (IX) Sur la capacité de polymérisation du phénylacétylène (French, Romanian summary) 325

A. BLAŽEJ, L. SÚTY, V. DEMIANOVÁ (Czechoslovakia), Beitrag zum Studium der Interaktion von Dimethylolharnstoff mit Ligninsulfosäuren (German, Romanian summary) 329

F. KOZMÁL, J. HOSTOMSKÝ (Czechoslovakia), Die Grundlagen und weitere Entwicklung der Furfurol-Erzeugung nach dem Wirbelschicht-Verfahren (German, Romanian summary) 343

W. JENSEN (Finland), Recent Developments of Pulping Processes (English, Romanian summary) 351

N. HURDUC, I. A. SCHNEIDER, Contributions to the Degradation Mechanism of the Celluloses and their Derivatives (English, Romanian summary) 357

GH. ROZMARIN et R. LAZARO, J. P. QUILES, J. F. LE NEST (France), Contribution à l'étude de la destruction photochimique de la cellulose (French, Romanian summary) 363

E. SZWARCSZTAJN, K. PRZYBYSZ (Poland), Effects of Ultrasonic Treatment of Cellulose Fibres (English, Romanian, summary) . . . 371

V. DIACONESCU, P. OBROCEA, Der Schilfaufschluss durch das Sulfatverfahren. Der Einfluss des chemischen Zusammensetzung auf die papierbildenden Eingenschaften des Zellstoffs (German, Romanian summary) 377

A. V. BEIGUELMAN, JU. N. NEPENIN (U.S.S.R.), Le mécanisme des radicaux libres dans la réaction de délignification par cuisson natron du bois (Russian, Romanian summary) 385

F. WULTSCH (Austria), Probleme moderner Stoffaufbereitungsanlagen in der Papierindustrie (German, Romanian summary) 393

A. CARPOV, ST. MAXIM, O. PETREUȘ, M. DIMA, Sur les réactions des polymères vinyliques contenant des groupements aminiques avec des composés organiques du soufre. (I) La réaction entre la poly (vinylamine) et le sulfure de carbone (French, Romanian summary) 401

L. NANU, V. BOBOESCU-MANOVICIU, E. ȘECOSAN, Ester des 9,10-Dyhydro-Anthracen-endo α, β-Bernsteinsäure als Studiummodell der Weichmacher mit grossem Molekül (II) (German, Romanian summary) 411

Pp.

I. V. IONESCU, V. KENYERES-URSU, D. A. ISĂCESCU, Sur le mécanisme de réaction et la structure des polymères de FAc obtenus en catalyse alcaline (Romanian, French summary) 419

V. ABABI, P. ONU, Sur les propriétés structural-adsorptives de certaines diatomites de Dobroudja (Romanian, French summary) . . . 429

C. POPESCU, I. AFUSOAE, La distribution du phosphore dans les divers organs des plantes (French, Romanian summary) 441

M. IONESCU, Sur la dégradation des glucides dans les organismes vivants (Romanian, French summary) 449

Section III

ELECTRICAL ENGINEERING. ELECTRONICS

N. V. BOȚAN, L. SEBASTIAN, E. BALABAN, Sur les possibilités de réglage de la vitesse d'un groupe de deux moteurs asynchrones a couplage co-axial (Romanian, Russian summary) 1

N. GAVRILAȘ, R. OLAH, M. SLĂNINĂ, Transformateur à trois enroulements soumis à l'action d'une onde de choc (Romanian, French summary) 9

E. LUCA, V. SCUTARU, Über die im elektrischen pulsierenden Felde gebildeten Elektreten (German, Romanian summary) 19

H. ROSMAN, Théorèmes de transfert de la puissance active maximum en régimes permanents sinusoïdaux résonants des quadripôles diports, linéaires, passifs et réciproques (II) (Romanian, French summary) 25

L. PREDA, Die Möglichkeit der Messung der durchschnittlichen Leistungsfaktors mit Hilfe eines Phasenmessers oder einphasigen Wattmeters. Die Messung wird in dreiphasigen Netz ohne Nulleiter bei symetrischer Spannung und unsymetrischem Strom vorgenommen (German, Romanian summary) 31

A. POEATĂ, A. SAVA, D. IVAS, V. ALEXANDRESCU, Préjudices portés à une zone industrielle à cause des interruptions dans l'alimentation avec de l'énergie électrique (Romanian, French summary) . . . 35

I. BERGMAN, Über einige Begrenzungmöglichkeiten der in der Kreisen des selbsterregten Drehstromwendergenerators fliessenden Ströme (German, Romanian summary) 45

GH. CÎRȚINĂ, Régimes stables du paramétron fonctionnant sur le 3-ème sous-harmonique (French, Romanian summary) 53

Section IV

MECHANICAL ENGINEERING

N. IRIMICIUC, I. IBĂNESCU, E. RUSU, Équations Volterra pour des systèmes mécaniques de solides rigides soumis à des liaisons non-holonomes, de mobilité linéaire (French, Romanian summary) . . 1

Pp.

C. CIOBANU, P. MATEI, Elektromagnetische Vorrichtung zur Messung des Reibungsmomentes bei Vorhandensein von axialen Schwingungen (German, Romanian summary) 7

G. D'ALBON, Considérations sur le système déductif des conséquences du second principe de la thermodynamique (I) (Romanian, French summary) 13

D. PERETZ, Der Einfluss des Klopfwiderstandes von Kraftstoffes auf die in der Ladung stattfindende Vorreaktion in fremdangetriebenen Motoren (Romanian, German summary) 19

E. JUGUREANU, L'étude de l'effet Jacq par la méthode du coefficient α (French, Romanian summary) 25

A. SIMIONESCU, Contribution to the Thermal Insulation Calculus of Pipes (English, Romanian summary) 33

M. GAFIȚANU, Contributions à l'étude de la capacité portante des engrenages cylindriques en polyamide sur acier. (III) Considérations sur quelques phénomènes de détérioration des engrenages en polyamide-acier (French, Romanian summary) 37

GH. AILINCĂI, I. HOPULELE, I. MĂLUREANU, GH. BÎGU, Untersuchung einiger Sande in der Moldau betreffend der Anwendungsmöglichkeit dieser in der Formungsgemischen (Romanian, German summary) . 47

S. CHIRIACESCU, Der Einfluss der Veränderung der statischen Starrheit auf die dynamische Stabilität des Zerspannungsvorganges (German, Romanian summary) 57

I. CONDREA, D. ZETU, Détermination des paramètres des forces de coupe concernant les aciers roumains soumis au tournage longitudinal. (IX) Aciers standardisés, STAS 600—61 (Romanian, French summary) 63

Section V

CONSTRUCTIONS. HYDROTECHNICS

D. ATANASIU, C. ANTON, Quelques considérations concernant l'accumulation des déformations du terrain de fondation de la chaussée, sollicité aux charges répétées (Romanian, French summary) . . 1

AL. EFTIMIE, Tension Distribution in the Foundations Soils with Linear Variable Elastic Modulus (Romanian, French summary) . . . 7

A. VULPE, Le calcul des structures par la méthode de traverse. Formulation matricielle de l'opérateur de traverse (I) (Romanian, French summary) 11

A. MIHUL, C. CAPATU, D. DIACONU, A. CUCIUREANU, D. VATAMANU, L'adhérence des barres à grand diamètre du type PC 90 (à profil périodique) enrobées en béton de granulite (French, Romanian summary) 21

GH. MĂRMUREANU, The Appearance and Development of the Buckled Forms of the Compressed Thin-Walled Members from Aluminium Alloys (English, Romanian summary) 29

Pp.

I. BARBĂLATĂ, E. POPA, GH. GAVRILOV, Study of the Deformations on Models by Photogrammetric Methods (English, Romanian summary) 37

O. ALEXANDRESCU, Contributions à la simplification du calcul hydraulique des canals à écoulement libre en mouvement uniforme (Romanian, French summary) 43

I. BURLACU, C. BRANIŞTE, E. PĂUNEL, C. CARAMAN, Influence des divers additifs, constitués de résines fenol-formaldehydes, sur le plâtre (Romanian, French summary) 47

Section VI

LIGHT INDUSTRY ENGINEERING

V. COCIU, Beiträge zum Studium des Verhaltens von Klebeverbindungen unter mechanischen Beanspruchungen (German, Romanian summary) 1

F. REICHER, C. LIŞMAN, Über den Einfluss des Ungleichförmigkeitsgrades der Webmaschine auf den Vorgang des Schussanschlags an der Geweberand (German, Romanian summary) 15

M. MATEESCU, R. BUDULAN, On the Production Determining of the Knitting Machines (Romanian, English summary) 23

Section VII

ECONOMICS

P. MÂLCOMETE, C. NICOLICIOIU, G. MACARIE, Les sciences économiques à Jassy de 1890 à 1900 (Romanian, French summary) . . 1

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том. XVI(XX), вып. 1—2 1970

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Секция I

МАТЕМАТИКА. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА, ФИЗИКА

АЛ. КЛИМЕСКУ, Класс многозначных функций (франц., рез. рум.) . . 1

Д. МАНЖЕРОН и М. Н. ОГУЗТОРЕЛИ (Канада), Некоторые теоремы в единной теории специальных функций (I) (франц., рез. рум.) . . 5

Ш. РУЩОР, Систем дифференциальных уравнений, происходящей из вопроса соотвествия при параллелизме в E_5 (франц., рез. рум.) 9

А. БРАЙЕР, Экспоненциальные функции на алгебрах и линейных обыкновенных дифференциальных уравнениях (англ., рез. рум.) . . 13

К. АНДРЕЯН КАЗАКУ, К вопросу примера Л. И. Волковыского (франц., рез. рум.) 21

В. МУРДЖЕСКУ, Об одном вопросе минима (рум., рез. франц.) . . 31

А. КОРДУНЯНУ, Уравнения Вольтерра и их применения (франц., рез. рум.) 37

К. ГУЮ, Риска теней в план-аксиальный системе отечёты (рум., рез. франц.) 47

К. И. БОРШ, Скручивание ортотропных стержней с натуральным кручением (англ., рез. рум.) 53

Р. В. ДОЙЧ, Г. МАФТЕЙ, Колебания конечной линейной решетки при наличии однородного магнитного поля (русск., рез. рум.) . . . 59

Секция II

ХИМИЯ

Х. Ф. МАРК, С. М. АТЛАС (США), Новые полимеры — новые применения (англ., рез. рум.) 1

Е. ТУРСКА (Польша), Поликонденсация при осаждении (нем., рез. рум.) . 11

Стр.

И. Г. МУРГУЛЕСКУ, К. ПОТМИШИЛ, Кинетика реакции бромистого бензилидена с метилатом натрия (нем., рез. рум.) 23

Р. ВЫЛКУ, ЕЛ. ЛУЧИНЕСКУ, Термодинамические функции избытка в водяных растворах уксусной кислоты (англ., рез. рум.) . . . 29

ДЖ. ТУРКЕВИЧ, И. ОНО (США), Техника динамической пульсации в изучении адсорбции (англ., рез. рум.) 41

Е. ГУСЕМАНН, Е. ЗИФЕРТ (ФГР), Ацетилирование целлюлозы в гомогенной среде (нем., рез. рум.) 47

Ж. БРЕЙТЕНБАХ, Г. АКСМАНН (Австрия), Попкорнполимеры полученные путём сополимеризации акрилонитрила с стиролом (нем., рез. рум.) 53

Ж. ШАМПЕТИЕ, Л. МОНЕРИ (Франция), Конформационная динамика гибких полимерных цепей (франц., рез. рум.) 59

К. Г. ОВЕРБЕРГЕР, Ж. К. САЛАМОНЕ (США), Каталитические свойства синтетических нуклеофильных макромолекул (англ., рез. рум.) . . 73

Г. СМЕТС, Б. ЦЕЕГЕРС, А. НАВАР (Бельгия), Макромолекулярные комплексы электрон акцепторные- донорные (англ., рез. рум.) . . 81

Р. РИПАН, Н. ПАСКУ, Исследование адсорбционных феноменов в процессе цианирования золотой руды Баиа де Ариеш (рум., рез. франц.) . 97

Ч. Г. МАКАРОВИЧ, Е. ПЕРЦЕ, Комплексные соединения с оксикислотами (франц., рез. рум.) 103

Т. ГОЛГОЦЮ, И. РОШКА, Исследование комплексных ацетатов тривалентного хрома методом термогравиметрии и инфра-красной спектроскопии (рум. рез. франц.) 117

К. ДРЭГУЛЕСКУ, Е. ПЕТРОВИЧ, Д. ЛАЗЭР-ЖУКУ, М. БЫРЗЕСКУ, О некоторых свойствах растворов и их зависимости от координационного числа составляющих частиц в которых этиленгликоль играет роль лиганда (нем., рез. рум.) 127

Г. АЛЕКСА, Д. КИСЭЛИЦЭ, Г. КИРИЦЭ, Исследование реакции диальдегидов с функциональными группировками аминокислот находящихся в коллагене (франц., рез. рум.) 139

П. Х. ГЕРМАНС (Голандия), О синтезе тетраметил-янтарной кислоты и ее диамид (англ., рез. рум.) 153

Г. БОТЕЗ, К. ГОРЯ, К. ОНИСКУ, Е. МЕРИКЭ, Сульфамиды феноксимасляных кислот. (I) Сульфамидные производные α - феноксi-, α - крезокси- и α - кислоксимасляных кислот (англ., рез. рум.) . . 161

Г. КЕММЕРЕР (ФГР), Синтез монодисперсных олигомеров метакриловой кислоты. Синтез на основании реакции в матрице (нем., рез. рум.) 173

В. ЕМ. САХИНИ, М. КРАЮ, Спектры Раман ацетофенона. (II) Влияние спиртов на частоту и силу вибраций карбонильной группы (англ., рез. рум.) 183

Т. Д. ИОНЕСКУ, С. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. СБЫРЧЯ, Вклад в области повышения эффективности очистки вод при помощи агентов флокуляции (рум., рез. англ.) 187

Стр.

Э. ЛУКА, В. СКУТАРУ, Электреты образованные в пульсирующем поле (нем., рез. рум.) 19

Г. РОСМАН, Теоремы передач активной максимальной мощности при установившихся синусоидальных резонансовых режимах дипортных линейных пассивных взаимных четырехполюсников (II) (рум., рез. франц.) 25

Л. ПРЕДА, О возможности измерения коеффициента мощности в трехфазной сети без нейтраля с симметричными напряжениями и несимметричными токами при помощи фазметра или однофазного ваттметра (рум., рез. нем.) 31

А. ПОЯТЭ, А. САВА, Д. ИВАС, В. АЛЕКСАНДРЕСКУ, Ущербы нанесенные прерываниями электроснабжения одной индустриальной зоны (рум., рез. франц.) 35

И. БЕРГМАН, К вопросу о некоторых возможностях ограничения токов из цепи трехфазного генератора с самовозбуждающими коллекторами (нем., рез. рум.) 45

Г. КЫРЦИНЭ, Устойчивые режимы параметрона работающего на третей субгармонике (франц., рез. рум.) 53

Секция IV

ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Н. ИРИМИЧЮК, И. ИБЭНЕСКУ, ЭЛ. РУСУ, Уравнения Волтерра для механических систем жестеких твердых тел подвергаемых линейным неголономным связям (франц., рез. рум.) 1

К. ЧОБАНУ, П. МАТЕЙ, Электромагнитный прибор для измерения момента трения при аксиальных вибрациях (нем., рез. рум.) 7

Г. Д'АЛБОН, Соображения над дедуктивной системой для установления выводов второго начала феноменологической термодинамики (I) (рум., рез. франц.) 13

Д. ПЕРЕЦ, Влияние сопротивления детонации топлива на реакции преддетонации в тренированном двигателе (рум., рез. нем.) . . . 19

Е. ЖУГУРЯНУ, Исследование эффекта Жака методом коэффициента α (франц., рез. рум.) 25

А. СИМИОНЕСКУ, К расчету термической изоляции трубопроводов (англ., рез. рум.) 33

М. ГАФИЦАНУ, К исследованию нагрузочкой способности полиамидных зубчатых передач. (III) Соображения о некоторых видах повреждения зубьев полиамидных зубчатых передач (франц., рез. рум.) . . 37

Г. АИЛИНКЭЙ, И. ГОПУЛЕЛЕ, И. МЭЛУРЯНУ, Г. БЫГУ, К вопросу о некоторых песках Молдавии относительно возможности применения в смесообразовании (рум., рез. герм.) 47

Стр.

С. КИРЯЧЕСКУ, Влияние статической деформации упругой системы станка на устойчивость обработки (нем., рез. рум.) 57

И. КОНДРЯ, Д. ЗЕТУ, Определение параметров главной силы резания в процессе продольного строгания румынских сталей (IX) (рум., рез. франц.) 63

Секция V

СТРОИТЕЛЬСТВО. ГИДРОТЕХНИКА

Д. АТАНАСИУ, К. АНТОН, Некоторые обсуждения относительно накопления деформаций на земляных массивах находящихся под действием повторяемых нагрузок (рум., рез. франц.) 1

А. ЭФТИМИЕ, Распределение напряжений в фундаментах с линейным переменным модулем деформации (рум., рез. франц.) 7

А. ВУЛПЕ, Расчет структур при помощи метода перехода. (I) Матрицальное формулирование оператора перехода (рум., рез. франц.) . . 11

А. МИХУЛ, К. КАПАТУ, Д. ДЯКОНУ, А. КУЧЮРЯНУ, Д. ВАТАМАН, Сцепление стержневой арматуры периодического профиля (РС 90) с легким бетоном (франц., рез. рум.) 21

Г. МЭРМУРЯНУ, Появление и развитие неустойчивых форм тонкостенных стержней из аллюминиевых сплавов (англ., рез. рум.) . . . 29

Ю. БАРБЭЛАТЭ, Е. ПОПА, Г. ГАВРИЛОВ, Изучение деформации на моделях фотограметрическими методами (англ., рез. рум.) . . . 37

О. АЛЕКСАНДРЕСКУ, Вклад в упрощении гидравлического расчета каналов свободного течения при равномерном движении (рум., рез. франц.) 43

И. БУРЛАКУ, К. БРАНИШТЕ, Е. ПЭУНЕЛ, К. КАРАМАН, Влияние некоторых примесей смол фенол-формальдегильных на гипс для сооружений (франц., рез. рум.) 47

Секция VI

ЛЕГКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В. КОЧУ, К вопросу об изучении поведения соединений путем склеивания при механических нагрузках (нем., рез. рум.) 1

Ф. РЕЙХЕР, С. ЛИШМАН, О влиянии неравномерности хода ткацкого станка на процесс прибоя (нем., рем. рум.) 15

М. МАТЕЕСКУ, Р. БУДУЛАН, Об определении производительности трикотажных машин (рум., рез. англ.) 23

Секция VII

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Р. МЫЛКОМЕТЕ, С. НИКОЛИЧОЮ, Г. МАКАРИЕ, Экономические науки в г. Яссы в периоде 1890—1900 (рум., рез. франц.) 1

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA I

MATEMATICĂ.
MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ I

МАТЕМАТИКА.
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. ФИЗИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION I

MATHEMATICS.
THEORETICAL MECHANICS. PHYSICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 517.51: 517.948

UNE CLASSE DE FONCTIONS MULTIVOQUES

PAR

AL. CLIMESCU

1. Tout un courant de pensée mathématique dénie le droit à l'existence aux fonctions multivoques, l'argument principal invoqué contre ces fonctions étant leur mauvais comportement par rapport aux opérations algébriques courantes.

Pourtant il y a des théorèmes intéressants les concernant (théorèmes de point fixe) et la théorie des graphes rend leur emploi indispensable.

En se bornant à la théorie des équations fonctionnelles, ces difficultés peuvent être en partie surmontées. Définissons par exemple la somme et le produit de deux ensembles de nombres réels A, B, comme l'ensemble de toutes les sommes $a + b$ ($a \in A$, $b \in B$) respectivement comme l'ensemble des produits ab. Définissons la fonction multivoque $f(x)$ pour $x \geqslant 0$, par

$$f(x) = \{y \mid 0 \leqslant y \leqslant x\}; \tag{1}$$

on voit immédiatement qu'elle satisfait aux équations

$$f(x + y) = f(x) + f(y), \tag{2}$$

$$f(x) = f(x) f(y), \tag{3}$$

ce qui signifie que les ensembles situés des deux côtés du signe sont égaux.

De cette solution multivoque on peut extraire des solutions univoques bien connues : $f(x) = ax$ $(0 \leqslant a \leqslant 1)$ pour (2), $f(x) = 0$, $f(x) = x$ pour (3).

La définition de la somme et du produit de deux fonctions multivoques est évidente, mais il est déjà moins facile de définir la composition. Nous pensons que les difficultés concernant les opérations peuvent être tournées d'une autre manière, du moins en se bornant à une classe particulière de fonctions multivoques.

On pourra chercher ensuite parmi ces fonctions des solutions de certaines équations fonctionnelles, en donnant au mot solution un sens qui reste à préciser, mais en linéarisant l'équation.

2. Partons d'une famille dénombrable de fonctions linéaires (S)

$$a_n x + b_n, \quad (n = 0, 1, 2, \ldots), \tag{4}$$

a, b nombres réels ou complexes. Un famille sera aussi simplement indiquée par son terme générique $(S = a_n x + b_n)$.

Définissons certaines opérations avec les familles.

a) *Opérations unaires.* Si p est une permutation quelconque des entiers non-négatifs, on posera

$$p(S) = a_{p(n)} x + b_{p(n)}. \tag{5}$$

b) *Opérations binaires.* Si $S = a_n x + b_n$, $T = c_n x + d_n$, on aura

$$S \pm T = (a_n \pm c_n) x + (b_n \pm d_n), \tag{6}$$

$$ST = a_n c_n x + b_n d_n, \tag{7}$$

$$S \circ T = a_n c_n x + a_n d_n + b_n \quad \text{(composition)}; \tag{8}$$

on peut en outre définir la convolution

$$\begin{aligned} S \times T = {} & (a_0 c_n + a_1 c_{n-1} + \ldots + a_n c_0) x + \\ & + (b_0 d_n + b_1 d_{n-1} + \ldots + b_n d_0). \end{aligned} \tag{9}$$

Ces définitions s'étendent d'elles-mêmes aux familles de fonctions linéaires à plusieurs variables. Par exemple composer la famille $a_n x + b_n y + c_n$ avec $d_n x + e_n z + f_n$ au lieu de y revient à former la famille

$$a_n x + b_n (d_n x + e_n z + f_n) + e_n = (a_n + b_n d_n) x + b_n e_n z + b_n f_n + e_n;$$

on pourrait aussi employer des familles numérotées de $-\infty$ à ∞, l'existence de la convolution n'étant alors assurée qu'en vertu de conditions restrictives.

La relation notée $\equiv$ est définie par

$$S \equiv T \Longleftrightarrow (\exists p), \quad T = p(S) \tag{10}$$

est évidemment une équivalence.

3. Pour chaque valeur a de x on obtient une suite numérique $a_n a + b_n$ et cette observation conduit à la proposition :

Chaque famille linéaire détermine une application de R dans l'espace des suites et $f(a) = a_n a + b_n$.

À la suite $a_n a + b_n$ correspond l'ensemble $E(a)$ et en posant $f(x) = E(x)$ on obtient une fonction multivoque, donc finalement

Chaque famille linéaire détermine d'une manière unique une fonction multivoque.

Pour cette classe de fonctions multivoques nous proposons l'appellation „fonctions multivoques dénombrablement linéaires". Cette classe de fonctions est une généralisation naturelle de la classe des fonctions linéaires (si la suite $a_n x + b_n$ contient une seule fonction $\not\equiv 0$, la fonction correspondante est bien cette fonction).

Il est clair ce qu'on doit entendre par fonction multivoque dénombrablement linéaire de plusieurs variables.

4. Des règles analogues aux règles pour la formation des formules bien formées en logique mathématique permettent la formation des expressions bien formées, à partir des constantes (familles linéaires données), des symboles de familles variables et des opérations.

Donnons enfin la définition d'une équation fonctionnelle (dénomination légèrement abusive).

Une égalité entre expressions bien formées sera par définition une équation fonctionnelle lorsqu'au moins une des expressions contient au moins un symbole d'opération variable.

Résoudre une équation revient à trouver des expressions détérminées (constantes) qui substituées aux variables donnent l'égalité des familles déterminées par les deux termes de l'équation.

Les fonctions multivoques correspondantes seront aussi appelées solutions de l'équation fonctionnelle, ce qui justifie l'abus de langage mentionné ci-dessus.

5. Appliquons ces considérations à la résolution de trois équations.

a) L'équation

$$S + X = p\,(S). \tag{11}$$

Soit $S = a_n x + b_n$, $X = u_n x + v_n$ on doit avoir $(a_n + u_n)\, x + (b_n + v_n) = a_{p(n)}\, x + b_{p(n)}$.

En choisissant p arbitrairement, on a $u_n = a_{p(n)} - a_n$, $v_n = b_{p(n)} - b_n$.

Par exemple, par $p\,(n) = n$, $u_n = v_n = 0$ $(X \equiv 0)$; si $n = 0, 1, \ldots$ et $p\,(0) = 2$, $p\,(1) = 1$, $p\,(2) = 0$, $p\,(n) = n$ $(n > 2)$ on a $u_0 = a_2 - a_0$, $v_0 = b_2 - b_0$, $u_1 = v_1 = 0$, $u_2 = a_0 - a_2$, $v_2 = b_2 - b_0$, $u_n = v_n = 0$ $(n > 2)$. Si $a_0 = b_0 = 1$, $a_1 = b_1 = 2$, $a_2 = b_2 = 3$, $a_n = b_n = 0$ $(n > 2)$ on a $u_0 = 2 = v_0$, $u_1 = v_1 = 0$, $u_2 = v_2 = -2$, $u = v = 0$.

Par conséquent $f\,(x) = (x + 1,\ 2x + 2,\ 3x + 3)$, $g\,(x) = (2,\ 0 - 2)$ forment une solution de l'équation (11).

b) L'équation d'Euler

$$S \circ (x + S) = p\,(S). \tag{12}$$

Interprétons $x = a_n x + b_n$, où $a_0 = 1$, $b_0 = 0$, $a_n = b_n = 0$ $(n > 0)$.

Si $S = u_n x + v_n$ et $x + S = [(u_0 + 1)\, x + v_0\ ,\ \ldots,\ u_n x + v_n, \ldots]$.

$S \circ (x + S) = [u_0\,(u_0 + 1)\, x + v_0\,(u_0 + 1), \ldots, u_n^2 x + v_n\,(u_n + 1), \ldots]$.

Si $p\,(n) = n$ on doit avoir $u_0 = 0$, $v_0 =$ arbitraire, $u_n = 0$, $v_n = ab$, ou $u_n = 1$, $v_n = 0$

c) L'équation des courbes invariantes (pour sa résolution classique par Hadamard, Lattès, Montel v. [1 p. 274])

$$X \circ F\,(x, X) = G\,(x, X), \tag{13}$$

$F(x,y)$, $G(x, y)$ étant des familles connues à deux variables, X une famille inconnue dépendant de la variable x.

Prenons par exemple

$$F(x, y) = nx + (n + 1)\, y,$$

$$G(x, y) = (n + 1)\, x + ny = k_n\, x + l_n.$$

Alors

$$F(x, X) = nx + (n + 1)\,[k_n\, x + l_n] = [(n + 1)\, k_n + nx] + (n + 1)\, l_n,$$

$$X \circ F(x, X) = k_n\,[((n + 1)k + n)x + (n + 1)\, l_n] + l_n = [(n + 1)\, k_n^2 + nk_n]\, x + (n + 1)\, k_n\, l_n + l_n,$$

$$G(x, X) = (n + 1)\, x + n\,(k_n\, x + l_n) = [(n + 1) + nk_n]\, x + nl_n,$$

d'où

$$(n + 1)\, k_n^2 + nk = (n + 1) + nk_n, \quad k_n = 1, -1;$$

$$l_n\,[(n + 1)\, k_n - (n - 1)] = 0, \quad l_n = 0.$$

En passant aux fonctions on a

$$f(x, y) = \{nx + (n + 1)\, y\}, \quad g(x, y) = \{(n + 1)\, x + ny\}, \quad X(x) = \{x, -x\}.$$

Reçue la 12 I 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mathématiques I

BIBLIOGRAPHIE

1. Kuczma, Marek, *Functional Equations in a Single Variable.* Warszawa, PWN, 1968.

O CLASĂ DE FUNCŢII MULTIVOCE

(Rezumat)

Se defineşte clasa funcţiilor multivoce numărabil liniare şi se rezolvă unele ecuaţii funcţionale care au ca soluţii astfel de funcţii, noţiunea de soluţie fiind luată într-un sens nou.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 517.86: 517.946.51

QUELQUES THÉORÈMES DANS LE CADRE D'UNE THÉORIE UNITAIRE DES FONCTIONS SPÉCIALES (I)

PAR

D. MANGERON et M. N. OĞUZTÖRELI

1. Dans le délai de ce dernier quart de siècle de l'élaboration de la théorie actuelle concernant la structure des polymères, inaugurée, entre autres, par l'approfondissement de l'étude des propriétés d'une certaine fonction spéciale qui joue un rôle importante dans l'étude du modèle mathématique de cette structure [1], a été publié un assez grand nombre de travaux et traités consacrés surtout aux fonctions spéciales d'une seule variable indépendante.

Dans une série de nos travaux récents, insérés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* [2], [3], nous avons commencé l'élaboration d'une théorie unitaire des fonctions spéciales à un nombre quelconque de variables, qui prend son point de départ dans nos recherches, à savoir:

1°. L'introduction dans la littérature mathématique des systèmes polyvibrants et polyvibrants généralisés [4] ... [8] et résolution d'un nombre de problèmes concernant ce sujet, dont le prototype est donné par le problème des spectres

$$[A(x)\,u' + \lambda B(x)\,u]' + \lambda\,[B(x)\,u' + C(x)\,u] = 0,$$

$$x = (x_1, x_2, \ldots, x_m), \quad \left(u = \frac{\partial u}{\partial x_j} = \ldots = \frac{\partial^{n_j-1} u}{\partial x_j^{n_j-1}}\right)_{x_j = a_j;\, b_j} = 0, \tag{1}$$

$$R\,\{x \mid a_j \leqslant x_j \leqslant b_j, \quad j = 1,2,\ldots,m\},$$

$$u' = \frac{\partial^{\sum_1^m n_j} u}{\partial x_1^{n_1}\,\partial x_2^{n_2} \ldots \partial x_m^{n_m}} \tag{2}$$

et la *nouveauté* consiste dans le fait que le „rectangle" $R\,\{a_j \leqslant x_j \leqslant b_j\}$ est à m dimensions et le symbole $'$ dénote la dérivée polyvibrante généralisée [2], qui est à son tour l'extension de la dérivée totale au sens de M. P i c o n e [9], [10] et dont le champ d'application et d'extension abstraite croît incessamment [11] ... [16] et

2°. L'étude des propriétés des solutions de certaines équations fonctionnelles (différentielles ou bien aux dérivées partielles et différences finies), telle, par exemple,

$$DF(x_1, x_2, ..., x_m; \alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_m) = \tag{3}$$
$$= F(x_1, x_2, ..., x_m; \alpha_1 + A_{1D}, \alpha_2 + A_{2D}, ...),$$

où D est l'un des opérateurs linéaires aux dérivées partielles, ou bien, lorsqu'on prend en considération les opérateurs réductibles au sens de M. Picone [17], [18], de certains systèmes fonctionnels, tel, par exemple,

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} F(x, y; \alpha, \beta) = F(x, y; \alpha + 1, \beta), \\ \dfrac{\partial}{\partial y} F(x, y; \alpha, \beta) = F(x, y; \alpha, \beta + 1), \end{cases} \tag{4}$$

ou $\alpha_1, \alpha_2, ...$ sont des paramètres, tandis que $A_{1D}, A_{2D}, ...$ dénotent nombres naturels fonctions des opérateurs considérés.

Dans l'ordre d'idées ci-dessus, nous nous contenterons dans cette Note de mettre en évidence les théorèmes qui suivent.

2. Théorème I. *Conditions nécessaires et suffisantes afin que la suite de solutions polynomiales* $P_{n;(n_j)}\left(\prod_{j=1}^{m} x_j^{n_j}\right)$ *de l'équation polyvibrante généralisée*

$$\left(1 - \left(\prod_{j=1}^{m} x_j^{n_j}\right)^2\right) u'' - a \prod_{j=1}^{m} x_j^{n_j} u' + \lambda_{n;(n_j)} u = 0, \tag{5}$$

où a est une constante indépendante de n_j $(j = 1, 2, ..., m)$ soit orthogonale dans le hypercube $R^*\ \{-1 \leqslant x_j \leqslant +1 \mid j = 1, 2, ..., m\}$ pour la fonction poids égale à l'unité, s'exprime par les égalités suivantes

$$a = 2, \quad n_i = 1, \quad n_1 = n_2 = ... = n_{i-1} = n_{i+1} = ... = n_m = 0. \tag{6}$$

On retrouve de la sorte l'une des propriétés caractéristiques des polynômes de Legendre, tandis que pour la fonction poids $\left(1 - \prod_{j=1}^{m} x_j^{n_j}\right)^{1/2}$ et le même R^* un théorème analogue nous conduit aux polynômes de Tchebycheff.

Théorème II. *Dans l'hypothèse que tous nombres naturels n_j $(j = 1, 2, ..., m)$ sont impairs, les hypersurfaces* $\theta^* = \prod_{j=1}^{m} x_i^{n_j} = \text{const}$ *qui correspondent aux zéros des polynômes* $P^*_{2n;(n_j)}(\theta^*)$ *et* $P_{2n+1;(n_j)}(\theta^*)$, *orthogonaux dans* $R^*\ \{-1 \leqslant x_j \leqslant +1\}$ *se séparent réciproquement et sousdivisent le domaine R^* en $n + 1$ domaines partiels.*

Théorème III. *Le système de polynômes orthogonaux du théorème II* $P^{*}_{2n;(n_j)}(\theta^*)$ *et* $P^{*}_{2n;(n_j)}(\theta^*)$ *satisfait une relation de recurrence, à savoir*

$$(6)\quad P_{2n+1;(n_j)}(\theta^*) = (a_{2n;(n_j)} + \theta^* b_{2n;(n_j)}) P_{2n;(n_j)}(\theta^*) - c_{2n-1;(n_j)} P_{2n-1;(n_j)}(\theta^*).$$

Il serait intéressant de démontrer le théorème de F a v a r d concernant ce sujet.

3. Tout en soulignant dès maintenant le fait que nos études concernant les systèmes polyvibrants et polyvibrants généralisés peuvent être reliées d'une manière heureuse aux recherches relatives aux ,,spline functions'', introduites en 1946 par J. I. S c h o e n b e r g, l'un des anciens élèves de l'Université de Jassy [19], nous indiquerons dans nos Notes à venir nombre d'applications dans ces ordres d'idées.

Reçue le 4 II 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
(à présent l'Université d'Alberta)
et
Université d'Alberta, Edmonton, Canada

BIBLIOGRAPHIE

1. T r u e s d e l l C., *On a Function which Occurs in the Theory of the Structure of Polymers.* Ann. of Math., 1945, **46**, pp. 144–157.
2. M a n g e r o n D., *Quelques problèmes concernant les fonctions spéciales.* C.r. Acad. sc., 1968, **266 A**, pp. 976–978.
3. M a n g e r o n D., O g u z t ö r e l i M. N., *Fonctions de Bessel et polynômes de Legendre relatives aux équations polyvibrantes généralisées.* C.r. Acad. sc., Séance du 13 décembre 1969 et *Essai d'élaboration d'une théorie unitaire concernant les fonctions spéciales* (I). Ibidem (sous presse).
4. M a n g e r o n D., *New Classes of Functions Related with Equations with ,,Total Derivatives''.* Bul. Inst. polit. Iași, 1958, **IV(VIII)**, *3–4*, pp. 73–74.
5. M a n g e r o n D., K r i v o c h é i n e L. E., *Évaluation des erreurs de détermination des solutions des équations aux dérivées totales.* C.r. Acad. sc., 1961, **253**, pp. 1190–1192.
6. M a n g e r o n D., *Dynamic Programming Concerning Polyvibrating Equations.* J. Math. Anal. a. Appl., 1964, **9**, *1*, pp. 141–145.
7. M a n g e r o n D., O g u z t ö r e l i M. N., *Determinazione di sistemi funzionali spettanti ai problemi al contorno polivibranti.* Rend. Accad. Naz. dei Lincei, s. 8., 1968, **44**, pp. 625–632.
8. M a n g e r o n D., O g u z t ö r e l i M. N., *Sur quelques problèmes de calcul des variations concernant les équations polyvibrantes.* Math. Notae, 1968, **XXI**, **VII**, *1–2*, pp. 9–16.
9. P i c o n e M., *Nuovi metodi per il calcolo delle soluzioni delle equazioni a derivate parziali della Fisica Matematica.* Ann. Sci. Univ. de Jassy, 1940, **26**, *1*, pp. 177–232.
10. M a n g e r o n D., *Nouveaux problèmes aux opérateurs non elliptiques.* Intern. Congr. of Math., Stockholm, 1962, p. 165.
11. B i r k h o f f G., G o r d o n W., *On the Draftsman Equations.* J. Approx. Th., 1968, **1**, pp. 199–208.
12. B e r e z a n s k i Yu. M., *Expansions in Eigenfunctions of Selfadjoint Operators.* Amer. Math. Soc. transl. monographs, 1968, p. 756.

13. Oguztöreli M. N., *A Boundary Value Problem for a Polyvibrating Equatino*. Rend. Accad. Sci. Torino (sous presse).
14. Birkhoff G., Gordon W., *The Draftsman' and Related Equations*. General Motors Research Publications Series, GMR—748, 1968, Warren, Michigan.
15. Kamytov T., *Su alcuni problemi concernenti equazioni polivibranti*. Rend. Accad. Naz. dei Lincei, s. 8., 1965, **37**, *5*, pp. 242—245.
16. Rossi F. S., *Su alcuni problemi nonlineari concernenti le equazioni di Mangeron*. Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX** (**XIII**), *3—4*, pp. 39—42.
17. Truesdell C., *On the Addition and Multiplication Theorems for Special Functions*. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1950, **36**, pp. 752—755.
18. Picone M., Annuario dell'Accademia Nazionale dei XL, Roma, 1968, pp. 1—29.
19. Schoenberg I. J., (Editor), *Approximations with Special Emphasis on Spline Functions*. Academic Press, New York and London, 1969 (en particulier les articles dus aux C. Birkhoff et W. Gordon reliés à nos recherches).

UNELE TEOREME ÎN CADRUL UNEI TEORII UNITARE A FUNCȚIILOR SPECIALE (I)

(Rezumat)

Se prezintă trei teoreme privind proprietăți ale soluțiilor polinomiale ortogonale ale ecuației polivibrante generalizate (5).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 513.821:517.9

SUR UN SYSTÈME D'ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES ISSUES DU PROBLÈME DE LA CORRESPONDANCE PAR PARALLÉLISME EN E_5

PAR

ŞTEFANIA RUSCIOR

Dans la présente Note nous nous proposons d'établir une relation entre les éléments de deux variétés réglées, mises en correspondance par hyperplans tangents parallèles en E_5, problème qui nous conduira a un système particulier d'équations différentielles.

Considérons deux variétés réglées V et V^* du type V_0^3.

Ces variétés, étudiées dans [1] et [2], ne contiennent pas de points singuliers sur les génératrices génériques (g), (g^*) et leurs sections impropres sont des hypersurfaces coniques Σ et Σ^* du troixième degré.

Dans le cas ou les hyperplans tangents correspondants sont parallèles et conservent les génératrices, les deux hypersurfaces impropres Σ et Σ^* coïncident et les génératrices correspondantes (g) et (g^*) sont parallèls.e

Les variétés considérées V et V^* ont pour équations

$$(1)\qquad \begin{cases} \bar{r} = \bar{\rho}(u, v, t) + w\bar{\alpha}(u, v, t), \\ \bar{r}^* = \bar{\rho}^*(u, v, t) + w^* \bar{\alpha}(u, v, t), \end{cases}$$

où $\bar{\rho} = \bar{\rho}(u, v, t)$ représente la variété directrice S de V, $\bar{\rho}^* = \bar{\rho}^*(u, v, t)$ la variété directrice S^* de V^* et $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}(u, v, t)$ — le verseur des génératrices.

La correspondance par hyperplans tangents parallèles établie entre V et V^* est déterminée si les sections impropres Σ et Σ^* coïncident.

Pour établir les équations de Σ et Σ^* on a choisi un système local déterminé par les verseurs $\bar{\rho}_u$, $\bar{\alpha}_u$, $\bar{\alpha}_v$, $\bar{\alpha}_t$, $\bar{\alpha}$.

Dans ce système les vecteurs utilisés sont :

$$\bar{\rho}_v(a_i), \quad \bar{\rho}_t(b_i), \quad \bar{\rho}_u^*(p_i), \quad \bar{\rho}_v^*(q_i), \quad \bar{\rho}_t^*(c_i), \quad \bar{\rho}_{ut}(h_i),$$

$\bar{\rho}_{uu}(r_i)$, $\bar{\rho}_{uv}(s_i)$, $\bar{\alpha}_{uu}(e_i)$, $\bar{\alpha}_{uv}(m_i)$, $\bar{\alpha}_{vv}(n_i)$, $\bar{\alpha}_{tt}(k_i)$,

$\bar{\alpha}_{ut}(d_i)$, $\bar{\alpha}_{vt}(l_i)$, où $i = 1, 2, 3, 4, 5$.

Les éléments de la variété V^* peuvent être exprimés par les éléments de la variété V si la variété directrice S^* est déterminée par les points d'intersection de g^* avec les hyperplans tangents menés à V. Dans ce cas, V^* a pour équation :

$$\bar{\rho}^* = \bar{\rho} + A\bar{\rho}_u + B\bar{\alpha}_u + C\bar{\alpha}_v + D\bar{\alpha}_t, \tag{2}$$

où A, B, C, D sont des fonctions arbitraires, dépendant de 3 paramètres.

En imposant la condition que les hypercônes Σ et Σ^* coïncident, on obtient les relations suivantes :

$$p_{1v} = 0 \quad \text{et} \quad q_{1v} = 0,$$

et

$$p_1 = f(u) \quad \text{et} \quad q_1 = g(u),$$

où $f(u)$ et $g(u)$ sont des fonctions arbitraires.

De même on trouve le système :

$$\begin{cases} A_v + As_1 + Bm_1 + Cn_1 + De_1 = 0, \\ A_u + Ar_1 + Be_1 + Cm_1 + Dd_1 = a_2 f(u) + b_2 g(u), \\ A_v + As_2 + Bm_2 + Cn_2 + De_2 = B_u + Ar_2 + Bl_2 + Cm_2 + Dd_2, \\ C_v + As_3 + Bm_3 + Cn_3 + De_3 = C_u + Ar_3 + Bl_3 + Cm_3 + Dd_3, \\ D_u + Ar_4 + Bl_4 + Cm_4 + Dd_4 = b_4 [g(u) - 1] + a_4 [f(u) - 1], \\ D_v + As_4 + Bm_4 + Cn_4 + De_4 = 0, \\ A_t + Ah_1 + Bd_1 + Cl_1 + Dk_1 = A_v + As_1 + Bm_1 + Cn_1 + Dl_1, \\ C_t + Ah_3 + Bd_3 + Cl_3 + Dk_3 = C_u + As_3 + Bm_3 + Cn_3 + Dl_3, \end{cases} \tag{3}$$

qui permettra la détermination des fonctions A, B, C, D indroduites plus haut.

Ce système nous conduit aux conditions suivantes d'intégrabilité :

$$A_{uv} = A_{vu}, \quad A_{ut} = A_{tu}, \quad A_{vt} = A_{tv}, \tag{4}$$

avec des relations similaires pour B, C, D.

Les conditions (4) sont vérifiées pour les fonctions données par les équations :

$$\begin{cases} a_2 f''(u) - (a_1 - a_{2u}) f' = 0, \\ a_2 b_2 g''(u) - (b_4 - a_4 b_{2u}) g' = 0. \end{cases} \tag{5}$$

On trouve ainsi :

a) Pour $f = \text{const.}$ et $g = \text{const.}$ les équations (5) sont identiquement vérifiées et le système (3) est complètement intégrable. Les équations (3) sont des équations à différentielles totales et les fonctions A, B, C, D seront déterminées à une constante arbitraire près.

Par conséquence, les éléments de la variété V^*, exprimés par (2), sont déterminés et dépendent des éléments de la variété V et de 6 constantes arbitraires.

b) Les équations (5) admettent comme solutions les fonctions

$$f(u) = C_1 \, e^{\int F(u)\,du} + C_2,$$

$$g(u) = C_3 \, e^{\int G(u)\,du} + C_4,$$

où l'on a :

$$F(u) = \frac{a_4 - a_{2u}}{a_2}$$

et

$$G(u) = \frac{a_4 \, b_{2u} - b_4}{a_2 \, b_2}.$$

Dans ce cas le système (3) est complètement intégrable et les éléments de la variété V^* s'expriment par les éléments de V à l'aide de 8 constantes arbitraires.

En conclusion les éléments des variétés réglées V et V^* du type V_0^3 de E_5, mises en correspondance par hyperplans tangents parallèles qui conservent les génératrices, satisfont le système différentiel (3) du premier ordre, complètement intégrable.

Reçue le 10 XI 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mathématiques I

BIBLIOGRAPHIE

1. Ruscior Șt., *Sur les propriétés des hypersurfaces réglées dans* E_5. Bull. de l'Acad. Polon des Sc., 1965, **XIII**, *3*, pp. 225–227.
2. Ruscior Șt., *Sur le problème de la correspondance par parallélisme entre les variétés réglées dans* S_n. Annali di Matematica, 1968, **LXXX**, pp. 153–166.
3. Ruscior Șt., *Un système d'équations différentielles issu du problème de la correspondance par parallélisme en* E_4. Bul. Inst. polit. Iași, 1969, **XV** (**XIX**), *3–4*, s. I, pp. 27–30.

UN SISTEM DE ECUAȚII DIFERENȚIALE OBȚINUTE ÎN PROBLEMA PARALELISMULUI ÎN S_5

(Rezumat)

Se consideră o corespondență prin hiperplane tangente paralele ce păstrează generatoarele între două varietăți riglate de tip V_0^3 din S_5. Elementele acestor varietăți satisfac un sistem diferențial de ordinul întîi complet integrabil.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 512.99 : 517.942.1

EXPONENTIAL FUNCTIONS ON ALGEBRAS AND ORDINARY LINEAR DIFFERENTIAL EQUATIONS

BY

ALFRED BRAIER

1. Introduction

In [1] the author introduced an exponential form for the elements of some algebras, with unit, on the real field, with wide applications in the Mechanics of Vibration [2] ... [4]. Namely, if ε_i, $(i = 1, 2, \ldots n)$ are the basis elements of an associative algebra $\mathcal{A}_n$, with $\varepsilon_i^0 = u$ the unit, then

$$e^{x_i \varepsilon_i} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x_i^k}{k!} \varepsilon_i^k \left(= \sum_{j=1}^{n} \varphi_j^{(i)}(x_i)\, \varepsilon_i \right), \tag{1}$$

where x_i, $(i = 1, 2, \ldots, n)$ are real quantities. The expression under brackets arises after expressing the powers of ε_i through the basis elements, by means of the multiplication table, and $\varphi_j^{(i)}(x)$, $(j = 1, 2, \ldots, n)$ represent the sums of n power series, momentany supposed convergent. Product $\prod_{i=1}^{n} e^{x_i \varepsilon_i} = \sum_{k=1}^{n} c_k \varepsilon_k$ is an element of $\mathcal{A}_n$, whence n relations between c_i and x_i, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, through $\varphi_j^i(x_i)$. Expressing x_i in terms of c_i one obtains the exponential form of the considered element.

Exponential functions on algebras are also introduced, by means of power series, in connection with the study of functions of a hypercomplex variable (for instance [5] or [6]).

In this paper, a definition of the exponential function on an arbitrary algebra is proposed, which puts the accent on hers specific property of derivation, and can be also used for introducing other functions in the same way. In particular, if the algebra is a polynomial one, we obtain some results with direct applications in the effective numerical calculus of the solutions of ordinary linear differential equations with constant coefficients.

2. Exponential Functions on Algebras

2.1. Consider $w \in \mathcal{A}_n$ an element of an arbitrary algebra on the real field

$$w = \sum_{i=1}^{n} c_i \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i \varepsilon_j = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{ijk} \varepsilon_k, \tag{2}$$

where c_i, $(i = 1, 2, ..., n)$ are the components of w and γ_{ijk}, $(i, j, k = 1, 2, .., n)$, the structure constants. Let $f(x, w) \in \mathcal{A}_n$ be the element which we put in correspondence with xw, for a fixed real x. Obviously

$$f(xw) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x) \varepsilon_i, \tag{3}$$

where $\varphi_i(x)$, $(i = 1, 2, ..., n)$ depends upon x and c_i.

If, for all w

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} f(xw) = wf(xw), \tag{4}$$

we will call $f(xw)$ exponential function on $\mathcal{A}_n$ and write $\exp(xw)$. Hers meaning are completely utlined by the n real functions $\varphi_i(x)$ (3). Taking into account Eq. (4), as well as (2), $\sum_{i=1}^{n} \varphi_i'(x) \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n} c_i \varepsilon_i \sum_{j=1}^{n} \varphi_j(x) \varepsilon_j$ results in

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_k}{\mathrm{d}x} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} c_i \gamma_{ijk} \varphi_j, \quad (k = 1, 2, ..., n). \tag{5}$$

Therefore, the exponential function components satisfy a system of ordinary differential equations, with constant coefficents. Their effective determination, when system (5) is compatible, requires the explanation of initial conditions, for example $f(0) = w_0 \left(= \sum_{i=1}^{n} c_i^{(0)} \varepsilon_i \right)$, where $w_0 \in \mathcal{A}_n$ is a chosen element. Then

$$\varphi_i(0) = c_i^{(0)}, \quad (i = 1, 2, ..., n). \tag{6}$$

If algebra has unit u, one may enforce $w_0 = u$.

Obviously, the peculiarities of the here introduced exponential function essentially depend on $\mathcal{A}_n$ properties.

2.2. Let $\mathcal{A}_n$ be an associative and commutative algebra, with unit. Now, any entire power of w (2_1) can be expressed through the basis elements and definition (4) is equivalent to

$$\exp(xw) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} w^k = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x) \varepsilon_i. \tag{7}$$

The real power series which occur in (7_2) as coefficients of the basis elements, are convergent to functions $\varphi_i(x)$, solutions of system (5).

For these algebras, associative, commutative and with unit, is true [5] the characteristic property of exponential functions

$$\exp(w_1 + w_2) = \exp w_1 \exp w_2,$$

which leads easily to the functional equations which satisfy the solutions of system (5). Namely (see Eq. (7))

$$\exp[(x+y)w] = \sum_{k=1}^{n} \varphi_k(x+y)\varepsilon_k = \left(\sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x)\varepsilon_i\right)\left(\sum_{j=1}^{n} \varphi_j(y)\varepsilon_j\right), \tag{8}$$

and by using the multiplication table (2_2)

$$\varphi_k(x+y) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \gamma_{ijk}\varphi_i(x)\varphi_j(y), \quad (k = 1, 2, \ldots, n). \tag{9}$$

3. Application to Ordinary Linear Differential Equations

3.1. Consider a homogeneous linear differential equation with constant coefficients

$$\varphi^{(n)} + a_1\varphi^{(n-1)} + \ldots + a_{n-1}\varphi' + a_n\varphi = 0 \tag{10}$$

and let hers characteristic polynomial

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \ldots + a_{n-1}\lambda + a_n \tag{11}$$

be the minimal polynomial of v, element of an associative and commutative algebra, with unit, on the real field [7]. If we choose as basis in this polynomial algebra [8] the succesive powers of v^n, $n = 0, 1, \ldots, n-1$ (with v° as unit), then

$$v_k = v^{k-1}, \quad (k = 1,2, \ldots, n) \quad \text{and} \quad v^n = -\sum_{i=1}^{n} a_i v^{n-i}. \tag{12}$$

The exponential function

$$\exp(xv) = \sum_{k=1}^{n} \varphi_k(x)v_k \tag{13}$$

introduced by (4), leads now immediately to the following system (see also Eqs. (5)):

$$\varphi_k' = \varphi_{k-1} - a_{n-k+1}\varphi_n, \quad (\varphi_0 = 0; \quad k = 1, 2, \ldots, n). \tag{14}$$

For the zero element of $\mathcal{A}_n$, $\exp 0 = v_1$ ($v_1 = v^\circ$, unit of $\mathcal{A}_n$) and Eq. (13) gives $\varphi_1(0) = 1$, $\varphi_k(0) = 0$ for $k = 2, 3, \ldots, n$. By using system (14), we obtain easily that

$$(15)\quad \left(\frac{\mathrm{d}^p \varphi_k}{\mathrm{d}x^p}\right)_{x=0} = \begin{cases} 1, & \text{if } p = k-1, \\ 0, & \text{if } p \neq k-1, \end{cases} \quad (k = 1, 2, \ldots, n;\ p = 0, 1, \ldots, n-1).$$

Now we are able to prove that *functions* $\varphi_k(x)$, $(k = 1, 2, \ldots, n)$, *occuring when the exponential function is expressed in the cyclical basis* (12) *formed by the powers of* v, *satisfy the differential equation* (10).

With this purpose, we start from (14): $\varphi_k'' = \varphi_{k-1}' - a_{n-k+1}\varphi_n' = \varphi_{k-1}' - a_{n-k+1}(\varphi_{n-1} - a_1\varphi_n)$; taking into account the first Eq. (14), it results $\varphi_k'' + a_1\varphi_k' = \varphi_{k-1}' + a_1\varphi_{k-1} - a_{n-k+1}\varphi_{n-1}$. Continuing in the same way, one obtains easily the relation $\varphi_k^{(p)} + a_1\varphi_k^{(p-1)} + \ldots + a_{p-2}\varphi_k'' + a_{p-1}\varphi_k' = \varphi_{k-1}^{(p-1)} + a_1\varphi_{k-1}^{(p-2)} + \ldots + a_{p-1}\varphi_{k-1} - a_{n-k+1}\varphi_{n-p+1}$. For $p = n$ and $p = n+1$ it results, respectively:

$$(16)\quad \begin{aligned} &\varphi_k^{(n)} + a_1\varphi_k^{(n-1)} + \ldots + a_{n-2}\varphi_k'' + a_{n-1}\varphi_k' = \\ &= \varphi_{k-1}^{(n-1)} + a_1\varphi_{k-1}^{(n-2)} + \ldots + a_{n-1}\varphi_{k-1} - a_{n-k+1}\varphi_1, \end{aligned}$$

$$(17)\quad \begin{aligned} &\varphi_k^{(n+1)} + a_1\varphi_k^{(n)} + \ldots + a_{n-1}\varphi_k'' + a_n\varphi_k' = \\ &= \varphi_{k-1}^{(n)} + a_1\varphi_{k-1}^{(n-1)} + \ldots + a_n\varphi_{k-1}. \end{aligned}$$

If $k = 1$, (16) denotes that $\varphi_1(x)$ is solution of the differential equation (10). If $k = 2$, by using in (16) the initial conditions (15) for $\varphi_1(x)$ and $\varphi_2(x)$, we get $\varphi_2^{(n)}(0) + a_{n-1} = 0$; taking into account that $\varphi_1(x)$ is solution of (10), Eq. (17) gives immediately $\varphi_2^{(n)} + a_1\varphi_2^{(n-1)} + \ldots + a_{n-1}\varphi_2' + a_n\varphi_2 = \text{const.}$, but the constant vanishes in virtue of the initial conditions and of the previous fact that $\varphi_2^{(n)}(0) = -a_{n-1}$; then $\varphi_2(x)$ is solution of Eq. (10). In the same way, putting succesively $k = 3, 4, \ldots, n$ we prove that all the functions $\varphi_k(x)$, $(k = 1, 2, \ldots, n)$ are solutions of Eq.(10).

With the initial conditions (15), it results that the n (linear independent) solutions (14) of Eq. (10) form a fundamental system. Therefore, *the exponential function components in the cyclical basis are fundamental functions of the differential equation which provides the algebra generating polynomial.*

3.2. The use of Eq. (7) permets to obtain the development in power series of the fundamental functions (14), (15) of Eq. (10). Taking into account the last relation (12) one can calculate the $n+s$ power of v. For instance, $v^{n+1} = -\sum_{i=1}^{n} a_i v^{n-i+1} = -a_1 v^n - \sum_{i=2}^{n} a_i v^{n-i+1} = \sum_{i=1}^{n} a_1 a_i v^{n-i} - \sum_{i=1}^{n-1} a_{i+1} v^{n-i}$; with convention $a_{n+1} = 0$, it results $v^{n+1} = -\sum_{i=1}^{n} A_i^{[1]} v^{n-i}$, where $A_i^{[1]} = a_{i+1} - a_1 a_i$. By continuing in the same manner

$$v^{n+s} = -\sum_{i=1}^{n} A_i^{[s]} v^{n-i}, \tag{18}$$

where $A_i^{[s]}$ are expressed in terms of the coefficients a_i, $(i = 1, 2, ..., n)$ of Eq. (10):

$$\begin{cases} A_i^{[s]} = A_{i+1}^{[s-1]} - A_1^{[s-1]} A_i^{[s-1]}, \quad A_{n+1}^{[s]} = 0, \quad A_i^{[0]} = a_i, \\ (i = 1, 2, ..., n; \; s = 0, 1, 2, ...). \end{cases} \tag{19}$$

Then

$$\exp(xv) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} v^k = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^k}{k!} v^k + \sum_{s=0}^{\infty} \frac{x^{n+s}}{(n+s)!} v^{n+s} =$$

$$= \sum_{k=0}^{n-1} \frac{x^k}{k!} v^k - \sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{s=0}^{\infty} \frac{A_i^{[s]} x^{n+s}}{(n+s)!} \right) v^{n-i}.$$

Function $\varphi_k(x)$ is the coefficient of $v_k (= v^{k-1})$, therefore

$$\varphi_k(x) = \frac{x^{k-1}}{(k-1)!} - \sum_{s=0}^{\infty} \frac{A_{n-k+1}^{[s]} x^{n+s}}{(n+s)!}, \qquad (k = 1, 2, ..., n). \tag{20}$$

Formulas (20) give the obviously convergent power series expansion of the fundamental functions of Eq. (10), expressed only in terms of the equation coefficients. This fact is of great utility in the numerical treatement of linear differential equations with constant coefficients of higher order, when the roots of the characteristic equation cannot be calculated (the general solution are $\varphi(x) = \sum_{k=1}^{n} C_k \varphi_k$, with C_k — arbitrary constants).

3.3. Consider the differential equation

$$\varphi^{VI} + \varphi^{IV} + \varphi = 0. \tag{21}$$

Taking into account (11) and (12) it follows $v^6 = -v^4 - v^0$, whence the multiplication table

(22)

	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
v_1	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
v_2	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	$-v_5 - v_1$
v_3	v_3	v_4	v_5	v_6	$-v_5 - v_1$	$-v_6 - v_2$
v_4	v_4	v_5	v_6	$-v_5 - v_1$	$-v_6 - v_2$	$v_5 - v_3 + v_1$
v_5	v_5	v_6	$-v_5 - v_1$	$-v_6 - v_2$	$v_5 - v_3 + v_1$	$v_6 - v_4 + v_2$
v_6	v_6	$-v_5 - v_6$	$-v_6 - v_2$	$v_5 - v_3 + v_1$	$v_6 - v_4 + v_2$	$-2v_5 + v_3 - v_1$

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

The succesive powers of v_2 can be obtained easily, for instance: $v_2^{11} = -2v_6 + v_4 - v_2$, $v_2^{12} = 3v_5 - v_3 + 2v_1, \ldots, v_2^{20} = 13v_5 - 6v_3 + 9v_1, \ldots, v_2^{25} = 28v_6 - 13v_4 + 19v_2, \ldots, v_2^{30} = -88v_5 + 41v_3 - 60v_1, \ldots$. By using directly Eq. (13) one obtains the series developments

$$
(23)\quad \left\{
\begin{aligned}
\varphi_1(x) &= 1 - \frac{1}{6!}x^6 + \frac{1}{8!}x^8 - \frac{1}{10!}x^{10} + \frac{2}{12!}x^{12} - \frac{3}{14!}x^{14} + \frac{4}{16!}x^{16} - \frac{6}{18!}x^{18} + \\
&\quad + \frac{9}{20!}x^{20} - \frac{13}{22!}x^{22} + \frac{19}{24!}x^{24} - \frac{28}{26!}x^{26} + \frac{41}{28!}x^{28} - \frac{60}{30!}x^{30} + \ldots, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varphi_3(x) &= \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{8!}x^8 + \frac{1}{10!}x^{10} - \frac{1}{12!}x^{12} + \frac{2}{14!}x^{14} - \frac{3}{16!}x^{16} + \frac{4}{18!}x^{18} - \\
&\quad - \frac{6}{20!}x^{20} + \frac{9}{22!}x^{22} - \frac{13}{24!}x^{24} + \frac{19}{26!}x^{26} - \frac{28}{28!}x^{28} + \frac{41}{30!}x^{30} - \ldots, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varphi_6(x) &= \frac{1}{5!}x^5 - \frac{1}{7!}x^7 + \frac{1}{9!}x^9 - \frac{2}{11!}x^{11} + \frac{3}{13!}x^{13} - \frac{4}{15!}x^{15} + \frac{6}{17!}x^{17} - \\
&\quad - \frac{9}{19!}x^{19} + \frac{13}{21!}x^{21} - \frac{19}{23!}x^{23} + \frac{28}{25!}x^{25} - \frac{41}{27!}x^{27} + \frac{60}{29!}x^{29} - \ldots.
\end{aligned}
\right.
$$

Functions φ_1, φ_3 and φ_5 are odd; writting $\exp(xv) = \sum_{i=1}^{6} \varphi_i v_i$, $\exp(-xv) = \sum_{i=1}^{6} (-1)^{i+1} \varphi_i v_i$ and utilising the fact that $\exp(xv)\exp(-xv) = v^\circ$, we obtain three distinct relations between the fundamental functions, namely

$$
(24)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\varphi_1^2 + \varphi_4^2 + \varphi_5^2 + \varphi_6^2 + 2\varphi_2\varphi_6 - 2\varphi_4\varphi_6 = 1, \\
&\varphi_2^2 - \varphi_5^2 + \varphi_6^2 - 2\varphi_1\varphi_3 - 2\varphi_4\varphi_6 = 0, \\
&\varphi_3^2 + \varphi_4^2 + \varphi_5^2 + 2\varphi_6^2 + 2\varphi_1\varphi_5 - 2\varphi_2\varphi_4 + 2\varphi_2\varphi_6 - 2\varphi_3\varphi_5 - 2\varphi_4\varphi_6 = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

Using also (8) with the multiplication table (22) we get six functional equations; let be two of them

$$
(25)\quad \left\{
\begin{aligned}
\varphi_1(x+y) &= \varphi_1(x)\varphi_1(y) - \varphi_4(x)\varphi_4(y) + \varphi_5(x)\varphi_5(y) - \varphi_6(x)\varphi_6(y) - \varphi_2(x)\varphi_6(y) - \\
&\quad - \varphi_6(x)\varphi_2(y) - \varphi_3(x)\varphi_5(y) - \varphi_5(x)\varphi_3(y) + \varphi_4(x)\varphi_6(y) + \varphi_6(x)\varphi_4(y), \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\varphi_6(x+y) &= \varphi_1(x)\varphi_6(y) + \varphi_6(x)\varphi_1(y) + \varphi_2(x)\varphi_5(y) + \varphi_5(x)\varphi_2(y) + \varphi_3(x)\varphi_4(y) + \\
&\quad + \varphi_4(x)\varphi_3(y) - \varphi_3(x)\varphi_6(y) - \varphi_6(x)\varphi_3(y) - \varphi_4(x)\varphi_5(y) - \varphi_5(x)\varphi_4(y) + \\
&\quad + \varphi_5(x)\varphi_6(y) + \varphi_6(x)\varphi_5(y).
\end{aligned}
\right.
$$

3.4. Let also be the differential equations

$$\varphi'' + \varphi = 0, \quad \varphi^{IV} + 2\varphi'' + \varphi = 0, \quad \varphi^{IV} + 4\varphi = 0.$$

The first leads to complex algebra (with the fundamental functions sine and cosine), and the second to Sobrero's algebra. The fundamental functions of the third equation are the well known Kriloff functions [9]; she leads to the $\mathcal{P}$ — polynions algebra [10], [11].

In the here presented manner one can obtain new and useful relations regarding Kriloff's (or Sobrero's) functions, but this requires a separat investigation.

3.5. The point of view adopted here permets to introduce also many other functions on algebras, for instance the analogous of trigonometrical sine and cosine functions, by utilising instead of (4) the conditions

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} S(xw) = wC(xw), \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} C(xw) = -wS(xw), \tag{26}$$

which provide a system of $2n$ differential equations for the $2n$ components of $S(xw)$ and $C(xw)$. It presents an obviously interest to investigate the possible links between functions (26) and the exponential function (4).

For polynomial algebras ought to be investigated the functions $\varphi_k(x)$ which intervene as components of an exponential function defined for the other elements of the cyclical basis, and their connection with functions (14).

4. Conclusion

1. One defines elementary functions, particularly exponential function, on an arbitrary algebra on the real field, which utilise only their specific derivation characteristic feature and leads to a system of linear differential equations with constant coefficients for the components of the introduced functions.

2. For associative algebras, with unit, the definition is equivalent with the usual one, which utilise a power series developement.

3. The exponential function components in the cyclical basis of an associative, commutative and with unit algebra, are fundamental functions of the ordinary linear differential equation with constant coefficients, who characteristic polynomial generates the algebra.

4. One obtains series developements for the fundamental solutions of ordinary linear differential equations with constant coefficients, in terms only of the equation coefficients, as well as different relations, among them functionals, between the fundamental functions.

Received the 21 XII 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Theoretical Mechanics

REFERENCES

1. Braier A., *Exponential Form of the Elements of some Algebras.* Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *1—2*, pp. 63—70.
2. Braier A., *Exponential Form of the Elements of Direct Sums of Algebras and some Applications.* Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4*, pp. 31—38.

3. Braier A., *Composition of Colinear Oscillations with Amplitude Modulation.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 149—156.
4. Braier A., *The Transferance of a System.* Bul. Inst. polit. Iaşi, **XV (XIX)**, *3—4*, Sect. I, pp. 59—68.
5. Sobrero L. *Algebra delle funzioni ipercomplesse e sue applicazioni alla teoria matematica dell'elasticita.* R. Accad. d'Italia, Mem. cl. sc. fis., mat. e nat., 1934, **VI**, *1*, pp. 1—64.
6. Roşculeţ M., *Algebre liniare asociative şi comutative şi funcţii monogene ataşate lor.* St. şi cerc. mat., Acad. R.P.R., 1955, **VI**, *1—2*, pp. 135—173.
7. Creangă I., Haimovici C., *Algebra liniară.* EDP, Buc., 1962.
8. Enescu I., *Contribuţii la studiul algebrelor polinomiale reale. Extinderi şi aplicaţii.* Rezumatul tezei de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 1968.
9. Timoshenko S., *Strength of Materials.* Part **II**, D. Van Nostrand Comp., Inc., Princeton—New Jersey, 1955.
10. Braier A., *Sur la représentation par des nombres hypercomplexes des fonctions réelles d'une variable.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI (XV)**, *1—2*, pp. 89—96.
11. Braier A., *Représentation symbolique des produits de fonctions.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1966, **XII (XVI)**, *3—4*, pp. 63—70.

FUNCŢII EXPONENŢIALE PE ALGEBRE ŞI ECUAŢII DIFERENŢIALE LINIARE ORDINARE

(Rezumat)

Se definesc unele funcţii elementare pe algebre arbitrare pe corpul real, utilizînd proprietatea lor specifică de derivare (4), (26). Pentru componentele funcţiei exponenţiale (4) rezultă sistemul (5) de ecuaţii diferenţiale cu coeficienţi constanţi. Dacă algebra este asociativă, cu unitate, definiţia este echivalentă cu cea care utilizează dezvoltarea în serie de puteri (7).

Se arată că în baza ciclică (12) a unei algebre asociative, comutative şi cu unitate, pe corpul real, componentele funcţiei exponenţiale (14), (15) sînt funcţiile fundamentale ale ecuaţiei diferenţiale liniare cu coeficienţi constanţi (10), al cărui polinom caracteristic (11) generează algebra. Pe această bază se stabilesc dezvoltările în serie (20) ale acestor funcţii fundamentale, exprimate numai prin coeficienţii ecuaţiei (19) precum şi diverse relaţii ce au loc între ele. Faptul este deosebit de util pentru ecuaţiile de ordin mare la care nu pot fi calculate rădăcinile ecuaţiei caracteristice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 517. 531

SUR UN EXEMPLE DE L. I. VOLKOVYSKI

PAR

CABIRIA ANDREIAN CAZACU

1. Introduction

Soit $\mathcal{R}$ un domaine du plan z ou plus généralement une surface de Riemann compacte, bordée ou non, z désignant un paramètre local sur $\mathcal{R}$ [1]. Soient $p(z)$, $\theta(z)$; $p_1(z)$ et $\theta_1(z)$ une répartition de deux paires de caractéristiques sur $\mathcal{R}$ (p et p_1 fonctions réelles, mesurables et bornées, définies p.p. dans $\mathcal{R}$ et vérifiant les inégalités : $p \geqslant 1$, $p_1 \geqslant 1$; θ et θ_1 fonctions du paramètre z réelles, mesurables, définies p.p. dans $\mathcal{R}$ où $p \neq 1$ respectivement $p_1 \neq 1$, à valeurs dans l'intervalle $[0, \pi)$, telles qu'à un changement de paramètre $z \to z^*$, $\theta^*(z^*) = \theta(z) + \arg(dz^*/dz) \pmod{\pi}$, $\theta_1^*(z^*) = \theta_1(z) \pmod{\pi}$). Soit $\mathcal{F}_P$ la famille des homéomorphismes $f: \mathcal{R} \to R$ quasi-conformes à deux paires de caractéristiques p, θ ; p_1, θ_1 au sens de B. V. Chabat ([1], pp. 44—45, [5] ou [6], p. 219), c'est-à-dire solutions généralisées d'un système elliptique d'équations aux dérivées partielles, qui s'écrit sous la forme complexe $w_{\bar{z}} = \mu w_z + \mu_1 \overline{w}_z$, où

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{1}{r_0} \quad \text{et} \quad M = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{1}{\rho_0} \tag{1}$$

et la répartition de caractéristiques 1 ; p_1, θ_1, donc le système

$$w_{\bar{z}} = \mu_1 \overline{w}_z, \quad \text{où} \quad \mu_1 = \frac{p_1 - 1}{p_1 + 1} e^{2i\theta_1}. \tag{2}$$

Il considéra le cas particulier

$$p_1(z) = p_0, \qquad \theta_1(z) = \arg z \pmod{\pi} \tag{3}$$

et indiqua les homéomorphismes extrémaux

---

[1]) Nous allons utiliser surtout les notations de [3].

(4) $$w = |z|^{p_0} e^{i \arg z} \quad \text{et} \quad w = i\,|z|^{\frac{1}{p_0}} e^{i \arg z},$$

qui vérifient (2) et représentent $\mathcal{R}$ sur la couronne circulaire $r_0^{p_0} < |w| < 1$ respectivement $r_0^{\frac{1}{p_0}} < |w| < 1$, de module $p_0\,\mathcal{M}$ et $p_0^{-1}\,\mathcal{M}$.

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'examiner à l'aide de la méthode que nous avons donnée dans les travaux [1] ... [3] le problème des homéomorphismes extrémaux dans la famille $\mathcal{F}_P$.

2. Le cas général

2.1. On donne comme plus haut $p(z)$, $\theta(z)$; $p_1(z)$, $\theta_1(z)$ et l'on considère la famille $\mathcal{F}_P$: $\mathcal{R} \to R$. On suppose

$$\mu = -\frac{(p - p^{-1})\,e^{2i\theta}}{p + p^{-1} + p_1 + p_1^{-1}}, \qquad \mu_1 = \frac{(p_1 - p_1^{-1})\,e^{2i\theta_1}}{p + p^{-1} + p_1 + p_1^{-1}},$$

R étant un domaine du plan w, ou une surface de Riemann sur laquelle w désigne un paramètre local bien déterminé [2]) et l'homéomorphisme f étant écrit sous la forme $w = w(z)$. Contrairement au cas du système de Beltrami, si $p_1 \not\equiv 1$, les homéomorphismes de $\mathcal{F}_P$ ne s'obtiennent pas d'un d'entre eux par composition avec un homéomorphisme conforme, donc les images R de $\mathcal{R}$ par ces homéomorphismes ne sont pas conformément équivalentes. Lorsque $\mathcal{R}$ ou une certaine configuration géométrique fixée sur $\mathcal{R}$ est caractérisée par un module conforme $\mathcal{M}$, il est naturel de poser le problème suivant : *Déterminer l'ensemble de valeurs du module M de R ou de la configuration correspondante, quand f décrit la famille $\mathcal{F}_P$. Trouver dans $\mathcal{F}_P$, les homéomorphismes extrémaux, qui rendent M minimum ou maximum.*

Dans le recueil de travaux dédié à M. A. Lavrentieff [4], L. I. Volkovyski posa ce problème pour le module des couronnes circulaires $\mathcal{R}$: $r_0 < |z| < 1$ et R : $\rho_0 < |w| < 1$, que le module M de R, dont on cherche l'extrémum, soit égal à la longueur extrémale $l(K_R)$ d'une certaine famille quasi-modulaire de courbes K_R, comme dans les travaux [1] ... [3] [3]).

---

[2]) w peut représenter les coordonnées modulaires ([1], § 2.2.4) sur R ou il peut être donné à l'aide d'une application qui transforme R en surface de Riemann de recouvrement du plan w ([4], § 3). Si l'on ne fixe pas le paramètre w, on doit considérer $\theta_1(z, w)$ invariable par rapport à un changement de paramètre $z \to z^*$, mais soumis à la condition $\theta_1^*(z, w^*) = \theta_1(z, w) + \arg(dw^*/dw) \pmod{\pi}$ au cas d'un changement de paramètre $w \to w^*$, puisque θ_1 doit représenter une direction bien déterminée dans un point de R. On arrive ainsi d'une façon naturelle à considérer le cas des caractéristiques dépendant de z et de w, c'est-à-dire le cas ou le système (1) est quasi-linéaire, $\mu(z, w)dz^{-1}\,d\bar{z}$ étant une différentielle en z, fonction en w, tandis que $w_1(z, w)dw^{-1}d\bar{w}$ une différentielle en w, fonction en z.

[3]) Afin de simplifier les notations nous n'allons plus considérer ici la longueur extrémale à poids, ce qui d'ailleurs ne modifie pas les résultats.

Les théorèmes 2, 2_1 et 2_2 de [3] montrent que s'il existe un homéomorphisme $f^* \in \mathcal{F}_p$, $f^* : \mathcal{R} \to R^*$, tel que p.p. dans $\mathcal{R}$

$$d_{\mathcal{K}^*,\, f^*} = \sup_{f \in \mathcal{F}_F} d_{\mathcal{K}^*,\, f}, \tag{5}$$

(où

$$\mathcal{K}^* = f^{*-1}(K_{R^*}),\quad d_{\mathcal{K}^*,\, f}(z) = \frac{p^{-1}\cos^2\alpha + p\sin^2\alpha}{p_1^{-1}\cos^2\alpha_1 + p_1\sin^2\alpha_1}, \tag{6}$$

et $\alpha(z)$ désigne l'angle formé au point z par la tangente en z à $\mathcal{K}^*$ avec la direction d'argument $\theta(z)$, tandis que $\alpha_1(z)$ — l'angle formé au point $w = f(z)$ par la tangente en w à $f(\mathcal{K}^*)$ avec la direction d'argument $\theta_1(z)$), f^* rend M max. et tout autre homéomorphisme $\hat{f} \in \mathcal{F}_P$, $\hat{f} : \mathcal{R} \to \hat{R}$, qui rend M maximum, a p.p. dans $\mathcal{R}$ $d_{\mathcal{K}^*,\hat{f}} = d_{\mathcal{K}^*,\, f^*}$ et $\hat{\mathcal{K}} = \hat{f}^{-1}(K_{\hat{R}}) = \mathcal{K}^*$.

Si $d_{\mathcal{K}^*,\, f}$ détermine p, α ; p_1, α_1 d'une façon univoque, $\hat{f}$ s'obtient de f^* par une représentation conforme : $R^* \to \hat{R}$.

Nous nous proposons d'appliquer ce résultat, quoique nous ne connaissons pas α et α_1. Remarquons que

$$p^{-1}p_1^{-1} \leqslant d_{\mathcal{K}^*,\, f} = pp_1. \tag{7}$$

Soit z un point, tel que $p(z)$, $p_1(z) \neq 1$; alors $d_{\mathcal{K}^*,\, f}$ atteint la valeur pp_1 si et seulement si $\alpha = \pi/2$ et $\alpha_1 = 0$, tandis qu'il est égal à $(pp_1)^{-1}$ si et seulement si $\alpha = 0$ et $\alpha_1 = \pi/2$. En désignant par τ et τ_1 l'argument de la tangente en z, respectivement en w, à la courbe $\mathcal{K}^*$, respectivement $f(\mathcal{K}^*)$, là où elle existe c'est-à-dire p.p.,

$$\tau + \alpha = \theta \pmod{\pi} \quad \text{et} \quad \tau_1 + \alpha_1 = \theta_1 \pmod{\pi} \tag{8}$$

et les valeurs trouvées pour α et α_1 nous donnent

$$\tau = \theta - \frac{\pi}{2} \pmod{\pi} \quad \text{et} \quad \tau_1 = \theta_1 \pmod{\pi}, \tag{8'}$$

$$\tau = \theta \pmod{\pi} \quad \text{et} \quad \tau_1 = \theta_1 - \frac{\pi}{2} \pmod{\pi}. \tag{8''}$$

Par conséquent, nous obtenons les propositions suivantes :

1°. *S'il existe un homéomorphisme $f^* \in \mathcal{F}_P$, qui vérifie la première relation* (8') *p.p. où $p \neq 1$ et la seconde p.p où $p_1 \neq 1$, alors f^* rend M maximum et tout autre homéomophisme extrémal $\hat{f} \in \mathcal{F}_P$ s'obtient de f^* par une représentation conforme.*

2°. Supposons de plus, comme au cas modulaire ([1], § 3) que l'on a sur chaque R deux familles de courbes $K_R = L_R$ et C_R, tel que $M = l(L_R) = l^{-1}(C_R)$. *S'il existe $f^* \in \mathcal{F}_P$, qui vérifie la première relation* (8'')

p.p où $p \neq 1$ et la seconde p.p où $p_1 \neq 1$, alors f^* rend M minimum et il est l'unique homéomorphisme de $\mathcal{F}_P$ avec cette propriété, à une représentation conforme près [4]).

2.2. Nous allons chercher dans la famille $\mathcal{F}_P$ *un homéomorphisme f^* ayant les propriétés mentionnées au nr.* 1°.

Presque pour tout point $z \in \mathcal{R}$, où $p \neq 1$ et $p_1 \neq 1$ (donc où θ et θ_1 sont bien déterminés) on a

$$u_x \operatorname{tg}\theta \operatorname{tg}\theta_1 - u_y \operatorname{tg}\theta_1 = v_x \operatorname{tg}\theta - v_y \tag{9}$$

et en tenant compte du système (1), qui s'écrit sous la forme réelle :

$$au_x + (b + b_1)u_y = a_1 v_y, \qquad (b - b_1)u_x + cu_y = -a_1 v_x \tag{10}$$

avec

$$a = p\cos^2\theta + p^{-1}\sin^2\theta, \quad b = (p - p^{-1})\cos\theta \sin\theta,$$
$$c = p\sin^2\theta + p^{-1}\cos^2\theta, \quad (ac - b^2 = 1),$$
$$a_1 = p_1\cos^2\theta_1 + p_1^{-1}\sin^2\theta_1, \quad b_1 = (p_1 - p_1^{-1})\cos\theta_1 \sin\theta_1,$$

et

on obtient

$$\begin{cases} v_x[\operatorname{tg}\theta(1 + b_1^2) - a_1 \operatorname{tg}\theta_1(p + b_1 \operatorname{tg}\theta)] - \\ \qquad - v_y[(1 + b_1^2) + a_1 \operatorname{tg}\theta_1 (p\operatorname{tg}\theta - b_1)] = 0, \\ u_x[a_1 \operatorname{tg}\theta \operatorname{tg}\theta_1 + b - b_1 + a] + u_y[-a_1 \operatorname{tg}\theta_1 + b + b_1 + c] = 0. \end{cases} \tag{11}$$

D'autre part, remarquons que τ_1 est une fonction connue de w p.p. et que f^* doit vérifier la relation

$$\tau_1(w) = \theta_1(z) \pmod{\pi}. \tag{12}$$

En supposant que les caractéristiques et τ_1 remplissent toutes les conditions de régularité nécessaires, analysons par exemple le cas où (12) détermine

$$u = F(v, \theta_1). \tag{13}$$

À l'aide de (9) et (10) on arrive à différentes conditions de compatibilité pour les caractéristiques. De (13) et (10), on a les dérivées partielles u_x, u_y, v_x, v_y exprimées comme des combinaisons linéaires homogènes de θ_{1x} et θ_{1y} à coefficients fonctions de v et des caractéristiques. En remplaçant dans (9), on trouve : (I) une équation, qui détermine $v(\theta_{1x}, \theta_{1y}, p, \theta, p_1, \theta_1)$, ou (II) une condition — équation aux dérivées partielles de premier ordre au plus en θ_1. Au premier cas, en remplaçant v dans les relations, qui nous ont donné v_x et v_y, on reçoit deux conditions pour les caractéristiques — équations aux derivées partielles du second

---

[4]) Le procédé peut être appliqué même au cas quasilinéaire, si p et p_1 dépendent seulement de z. En général, soit $P(z) = \sup_w [p(z, w)\, p_1(z, w)]$; on a $P^{-1}(z) \leqslant d_{\mathcal{K}^*, f(z)} \leqslant P(z)$, donc s'il existait $f^* \in (\mathcal{F}_P$, tel que $p[z, f^*(z)]p_1[z, f^*(z)] = P(z)$, $\alpha = \pi/2$ et $\alpha_1 = 0$ ($\alpha = 0$ et $\alpha_1 = \pi/2$) par rapport à $\mathcal{K}^*$ et à K_{R^*} p.p., f^* rendrait M maximum (minimum dans l'hypothèse de 2°). Évidemment, les relations relatives à α respectivement α_1 seront considérées seulement si $p \neq 1$, respectivement $p_1 \neq 1$.

ordre au plus en θ_1. Au deuxième cas, on a la condition de compatibilité $v_{xy} = v_{yx}$, d'où l'on tire (II_1) v comme fonction des caractéristiques et des dérivées du Ier et du IIème ordre de θ_1, ou (II_2) une condition pour les caractéristiques. Si l'on procède dans l'hypothèse (II_1) comme au cas (I) on reçoit deux conditions pour les caractéristiques — équations de IIIème ordre au plus en θ_1. D'autre part on pourrait utiliser (11), obtenir $u = A[\Phi(x, y)]$ et $v = B[\Psi(x, y)]$, où Φ respectivent Ψ sont des solutions de (11), et utiliser (9), (10) et (12).

Lorsque $p = 1$ ou $p_1 = 1$, mais θ et θ_1 sont données (mod π) commes des directions qui se correspondent, on fait une discussion analogue, quoique plus simple. D'ailleurs, on peut toujours réduire le cas général, au cas des caractéristiques 1 ; pp_1, θ_1 par un raisonnement de [1], § 3, 2°, mais il faut tenir compte encore de la correspondance donnée des directions θ et θ_1.

Supposons θ et θ_1 donnés seulement là où $p \neq 1$ respectivement $p_1 \neq 1$, Au cas $p = 1$, on a encore (12), donc (13), mais on ne peut pas utiliser (9), car on ne connaît plus $\theta(z)$; on procède comme dans l'hypothèse (II). Au cas $p_1 = 1$, on n'a plus (12), mais (9) reste valable en remplaçant θ_1 par $\tau_1(w)$, etc.

Observation 1. Ajoutons encore quelques remarques sur le cas où (u, v) sont des coordonnées modulaires sur R. Soit par exemple p et $p_1 \neq 1$. Alors $\tau_1 = \theta_1 = 0$, les courbes K_{R^*} deviennent v=const. et les courbes $K^* : v(x, y) =$ = const., tandis que les courbes $u(x, y) =$ const. sont orthogonales à $\mathcal{K}^*$. Ceci donne les équations

$$(11') \qquad -v_x \operatorname{tg}\theta + v_y = 0 \quad \text{et} \quad u_x + u_y \operatorname{tg}\theta = 0,$$

d'où $u = A[\Phi(x, y)]$, $v = B[\Psi(x, y)]$, Φ respectivement Ψ étant des solutions des équations (11'), A et B — des fonctions, qui vérifient la condition $pp_1 = -A'\Phi_y/(B'\Psi_x)$; si $\theta = \pi/2$, on a $u = A(x)$, $v = B(y)$ et $pp_1 = A'B'^{-1}$.

En dehors des conditions locales, que nous avons discuté plus haut, *il faut que la solution cherchée* $f^* : w = u(x, y) + i\,v(x, y)$ *définisse un homéomorphisme de* $\mathcal{R}$ *sur* R^*.

On traite de la même manière le *cas* 2°.

Observation 2. Le procédé permet aussi de résoudre un autre problème, à savoir le cas où l'on donne seulement quelques-unes des caractéristiques p, θ, p_1, θ_1 : on cherche les autres afin de vérifier les conditions de compatibilité, puis on détermine f^* dans la famille $\mathcal{F}_P$ correspondante.

3. Le cas des couronnes circulaires

3.1. Prenons $\mathcal{R} : r_0 < |z| < 1$, $R : \rho_0 < |w| < 1$, $\mathcal{M}$ le module de $\mathcal{R}$ et M le module de R et considérons une répartition de deux paires de caractéristiques p, θ ; p_1, θ_1 dans $\mathcal{R}$.

Cherchons s'il existe dans la famille $\mathcal{F}_P$ des homéomorphismes $\mathcal{R} \to R$ avec ces caractéristiques, l'homéomorphisme f^* du § 2, 1°. Puisque K_{R^*} est la famille des rayons $\arg w =$ const., nous aurons

$$(14) \qquad \tau_1 = \arg w = \theta_1(z) \pmod{\pi}.$$

En coordonnées polaires $w(z) = \rho(z)\, e^{i\psi(z)}$, le système (1) et la relation (14) nous donnent

$$A\rho_x + B\rho_y = D\rho, \quad B\rho_y + C\rho_y = -E\rho, \tag{15}$$

avec

$$A = 1 - |\mu_1| + |\mu| \cos 2\theta, \quad B = |\mu| \sin 2\theta, \quad C = 1 - |\mu_1| - |\mu| \cos 2\theta,$$
$$D = \theta_{1x} |\mu| \sin 2\theta + \theta_{1y} (1 + |\mu_1| - |\mu| \cos 2\theta),$$
$$E = \theta_{1x} (1 + |\mu_1| + |\mu| \cos 2\theta) + \theta_{1y} |\mu| \sin 2\theta.$$

En posant $h = \ln \rho$, nous obtenons

$$h_x = M\theta_{1x} + N\theta_{1y}, \quad h_y = -P\theta_{1x} - M\theta_{1y}, \tag{16}$$

avec $M = 2|\mu| \sin 2\theta\ \Delta^{-1}$, $N = (1 - |\mu_1|^2 - 2|\mu| \cos 2\theta + |\mu|^2)\ \Delta^{-1}$, $P = (1 - |\mu_1|^2 + 2|\mu| \cos 2\theta + |\mu|^2)\Delta^{-1}$, $\Delta = (1 - |\mu_1|^2) - |\mu|^2$, d'où la condition pour les caractéristiques

$$P\theta_{1x^2} + 2M\theta_{1xy} + N\theta_{1y^2} + (M_y + P_x)\theta_{1x} + (N_y + M_x)\theta_{1y} = 0. \tag{17}$$

Cette condition remplie, (16) détermine h, donc ρ. La solution $w = \rho e^{i\psi}$ devra représenter topologiquement $\mathcal{R}$ sur R^*. En posant $z = re^{i\varphi}$, elle vérifiera les conditions : $\rho(e^{i\varphi}) = 1$, $\rho(r_0 e^{i\varphi}) = \rho_0^*$ — une constante — et $\rho(re^{i\varphi}) \in \in (\rho_0^*, 1)$ pour $r \in (r_0, 1)$. De même $\psi(e^{i\varphi})$ et $\psi(r_0 e^{i\varphi})$ devrons croître de leurs valeurs initiales jusqu'à ces valeurs agrandies par 2π, lorsque φ décrit l'intervalle $[0, 2\pi]$.

Le problème du minimum du module § **2**, 2° se traite analoguement en prenant au lieu de (14)

$$\arg w = \theta_1 + \frac{\pi}{2}, \tag{14'}$$

ce qui revient à remplacer dans (15) ... (17), $|\mu_1|$ par $-|\mu_1|$.

3.2. Envisageons maintenant les caractéristiques 1 ; p_1, θ_1, donc le système (2), $(\mu = 0)$.

Au cas du problème du maximum de M, (16) se réduit au système

$$h_x = p_1\theta_{1y} \quad \text{et} \quad h_y = -p_1\theta_{1x} \tag{18}$$

et (17) à la condition de compatibilité

$$\underset{x,y}{p_1}\, \Delta\theta_1 + p_{1x}\theta_{1x} + p_{1y}\theta_{1y} = 0, \tag{19}$$

Le problème du minimum de M conduit au système

$$h_x = \frac{1}{p_1}\theta_{1y} \quad \text{et} \quad h_y = -\frac{1}{p_1}\theta_{1x}, \tag{18}$$

avec la condition d'intégrabilité

$$p_1 \underset{x,y}{\Delta}\theta_1 - (p_{1x}\theta_{1x} + p_{1y}\theta_{1y}) = 0. \tag{19'}$$

On voit que *les deux conditions* (19) *et* (19') *sont remplies si et seulement si* $\theta_1(z)$ *est fonction harmonique et*

$$p_{1x}\theta_{1x} + p_{1y}\theta_{1y} = 0. \tag{19''}$$

Il en résulte que $\psi(z)$ est fonction harmonique ayant la période $\pm 2\pi$. Soit $U(z)$ une fonction harmonique conjuguée de $\psi(z)$. Alors (19) devient $p_{1x}U_y - p_{1y}U_x = 0$, ce qui montre que

$$p_1(z) = \Phi[U(z)] \tag{20}$$

(évidemment $\Phi \geqslant 1$, fonction uniforme) et l'on a de (18) respectivement de (18')

$$h(z) = -\int \Phi(U)\,\mathrm{d}U \quad \text{respectivement} \quad h(z) = -\int \frac{\mathrm{d}U}{\Phi(u)}. \tag{21}$$

D'autre part, puisque $h(r_0 e^{i\varphi})$ et $h(e^{i\varphi})$ sont des constantes et puisque les lignes $h = \text{const.}$ et $U = \text{const.}$ coïncident, on a

$$U = -\log r \quad \text{et} \quad \theta_1 = \pm\varphi + C \pmod{\pi}. \tag{22}$$

Nous avons pris la constante additive, qu'on pourrait ajouter à U, égale à 0, sans restreindre la généralité à cause de la fonction Φ, (20) ; C est une constante réelle.

En conclusion, *la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe dans la famille* $\mathcal{F}_P$ *un homéomorphisme* f^* *avec les propriétés indiquées au* § **2**, 1° *respectivement* 2°, *est que*

$$\theta_1(z) = \pm\varphi + C \pmod{\pi} \quad \text{et} \quad p_1(z) = \Phi(\log r) = F(r). \tag{23}$$

Au premier cas : $\theta_1 = \varphi + C$, M devient maximum, respectivement minimum, pour

$$f^* : w = e^{-\int_r^1 \frac{F(r)}{r}\mathrm{d}r} e^{i(\varphi + C + \mathcal{M}\pi)} \; ; \; M^* = \frac{1}{2\pi}\int_{r_0}^{1} \frac{F(r)\,\mathrm{d}r}{r},$$

$$(24^{\star}) \qquad f^{*}: w = \mathrm{i}\,\mathrm{e}^{-\int_{r}^{1}\frac{\mathrm{d}r}{rF(r)}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\varphi+C+\mathfrak{M}\pi)}\,; \quad M^{*} = \frac{1}{2\pi}\int_{r_0}^{1}\frac{\mathrm{d}r}{rF(r)},$$

tandis qu'au second cas: $\theta_1 = -\varphi + C$, M devient maximum, respectivement minimum, pour

$$w = \mathrm{e}^{-\int_{r_0}^{r}\frac{F(r)}{r}\mathrm{d}r}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\varphi + C + \mathfrak{M}\pi)},$$

$$(24') \qquad w = \mathrm{e}^{-\int_{r_0}^{r}\frac{\mathrm{d}r}{rF(r)}}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\varphi + C + \mathfrak{M}\pi)},$$

avec les mêmes valeurs extrêmes pour le module ($\mathfrak{M}$ —nombre entier quelconque). Le problème admet chaque fois deux solutions, qui diffèrent par une rotation d'angle π autour de $w = 0$.

Le cas de L. I. Volkovyski (3) est contenu dans ces considérations, comme nous l'avons déjà indiqué dans [7]. En effet (24) donne (4) et les homéomorphismes qui s'obtiennent en composant (4) avec une symmétrie par rapport à l'origine. Il en résulte que les homéomorphismes de L. I. Volkovyski sont extrémaux, ce qu'on voyait d'ailleurs aisément en tenant compte du fait que $p_1^{-1}\mathcal{M} \leqslant M \leqslant p_1\mathcal{M}$ et en vérifiant qu'ils réalisent les extréma de M.

Observation 3. Lorsque l'une des conditions (23) n'est pas remplie, il n'existe pas dans $\mathcal{F}_P$ l'homéomorphisme f^{*}, correspondant et le théorème 2 de [3] ne peut plus s'appliquer pour obtenir tous les deux extréma de M. Pourtant si l'une des conditions (19) respectivement (19′) est vérifiée, la méthode donne le maximum, respectivement minimum de M.

Quand on connaît seulement une des caractéristiques p_1 et θ_1 (comme dans l'observation 2) on peut chercher à déterminer l'autre de telle manière que (19), (19′) ou toutes les deux conditions soient remplies et appliquer ensuite la méthode. Par exemple, nous indiquons que $p_1 = \text{const.}$ ou $p_1(r)$, $\theta_1(\varphi)$ conduisent ainsi que θ_1 — fonction harmonique au cas (23), si l'on met la condition (19) ou (19′).

Observation 4. Une analyse de l'exemple de L. I. Volkovyski met en evidence le fait suivant, qui permet la construction de plusieurs homéomorphismes dans $\mathcal{F}_P$: les couronnes circulaires à centre l'origine sont invariées par les rotations à ce centre. Si $f_k: \mathcal{R} \to R_k$, $k = 1, 2$, représente $\mathcal{R}$ sur R_k avec les caractéristiques $p(z)$, $\theta(z)$; $p_1(z)$, $\theta_1(z)$ respectivement $p(z)$, $\theta(z)$; $p_1(z)$, $\theta_1(z) - \omega$ et T est la rotation $we^{\mathrm{i}\omega}$, f_1 et $T \circ f_2$ sont deux homéomorphismes de $\mathcal{F}_P$: ayant les caractéristiques $p(z)$, $\theta(z)$; $p_1(z)$, $\theta_1(z)$ et représentant $\mathcal{R}$ sur R_1 respectivement R_2. La même situation se pré-

sente dès que la famille des domaines $\{R\}$ est invariée par une certaine rotation, symmétrie par rapport à une droite ou un cercle, ou une représentation conforme T. Dans ce dernier cas, on devrait avoir un homéomorphisme $f_1 : \mathcal{R} \to R_1$, $(R_1 \in \{R\})$, à caractéristiques p, θ ; p_1, θ_1 et un homéomorphisme $f_2 : \mathcal{R} \to R_2$, $(R_2 \in \{R\})$, à caractéristiques 1 ; p_1, $\theta_1^* = \theta_1 - \arg(dw^*/dw)$, où $w^* = T(w)$ représente conformément R_2 sur un $R_3 \in \{R\}$, (f_2 satisfait à un système quasi-linéaire). De plus on pourrait utiliser une représentation T quasi-conforme, cas où $\theta_1^* - \theta_1$ est l'argument de la dérivée de T dans la direction θ_1^*. L'ordre de connexion des domaines R n'impiète pas ce procédé de construction des homéomorphismes dans la famille $\mathcal{F}_P$. Par exemple, les domaines R peuvent être des cercles à centre z_0 ou des domaines à ordre de connexion quelconque limités par une ou deux circonférences à centre z_0 et par un certain nombre d'arcs de cercle à centre z_0, z_0 — un point arbitraire, mais fixe du plan). Mentionnons encore comme un exemple le cas où R sont des rectangles à côtés parallèles aux axes et $f \in \mathcal{F}_P$ transforment des sommets en sommets, $p = 1$, $p_1 = \text{const.}$ et $\theta_1 = 0$; $\mathcal{F}_P$ contient alors toutes les deux transformations affines $w = p_1 x + iy$ et $w = y - ix/p_1$. Au cas où R sont des surfaces de Riemann, afin d'appliquer le procédé à l'aide d'un T conforme, il faut que T n'invarie pas le répère — la famille des directions par rapport auxquelles est pris θ_1. Par exemple, si $\{R\}$ est la famille des tores engendrés par la rotation d'un cercle autour d'un même axe, et θ_1 est pris par rapport à la famille de ces cercles, les rotations autour de l'axe ne sont pas utiles. Pourtant on peut étudier aussi un autre problème, à savoir supposer les surfaces R plongées dans $\mathbf{R}^3$ et θ_1 pris par rapport à un système d'axes, fixé dans $\mathbf{R}^3$. Alors aux cas des tores ou plus généralement d'une famille de surfaces invariées par une rotation d'angle $\pi/2$ autour d'une des axes, on peut adapter l'exemple (3)...(4) et les considérations des §§ **2** et **3**.

Observation 5. Sur les problèmes extrémaux des représentations quasi-conformes voir aussi les travaux de R. Kühnau, par exemple [8].

Reçue le 10 IX 1968

Université de Bucarest,
Faculté de Mathématiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Andreian Cazacu C., *Sur un problème de L. I. Volkovyski*. Rev. Roum. Math. Pures et Appl., 1965, **10**, *1*, pp. 43—63.
2. Andreian Cazacu C., *Problèmes extrémaux des représentations quasi-conformes*. Rev. Roum. Math. Pures et Appl., 1965, **10**, *4*, pp. 409—429.
3. Andreian Cazacu C., *Une propriété caractéristique des représentations quasi-conformes extrémales*. Rev. Roum. Math. Pures et Appl., 1967, **12**, *2*, 167—176.
4. Волковыский Л. И., *О конформных модулях и квазиконформных отображениях*. „Некоторые проблемы математики и механики", (К шестидесятилетию акад. М. А. Лаврентьева), Новосибирск, 1961, стр. 65—68.

5. Шабат Б. В., *Об обобщенных решениях одной системы уравнений в частных производных.* Мат, сб., 1945, **17** (**59**), стр. 193—210.
6. Векуа У. Н., *Обобщенные аналитические функции.* Гос. изд. физ-мат. лит., М., 1959.
7. Андреян Казаку К., *Об экстремальных задачах теории квазиконформных отображений.* „Собременные проблемы теории аналитических фиукнций", Изд, „Наука", М., 1966, стр. 18—27.
8. Kühnau R., *Einige Extremalprobleme bei differentialgeometrischen und quasikonformen Abbildungen.* Math. Zeitschr.: (I), 1966, **94**, S. 178—192; (II), 1968, **107**, S. 307—318.

ASUPRA UNUI EXEMPLU AL LUI L. I. VOLKOVÎSKII

(Rezumat)

Se aplică metoda generală, dată în lucrările [1]...[3] la studiul unei probleme ridicate de un exemplu al lui L. I. Volkoviskii, [4]. Se stabilește cazul în care metoda noastră permite construirea omeomorfismelor cvasiconforme extremale. În particular, se obțin omeomorfismele analizate de L. I. Volkoviskii.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. Z. 519.251.7:519.35

ASUPRA UNEI PROBLEME DE MINIM

DE

VIOREL MURGESCU

1. Introducere

În această Notă ne propunem să stabilim o teoremă de minim care poate fi utilizată în rezolvarea unor probleme de prelucrare a datelor experimentale, în ipoteza că valorile cele mai probabile ale unor necunoscute se obțin prin minimizarea, nu numaidecît a abaterii pătratice, ci a momentului de un ordin oarecare al variabilei discrete a erorilor.

Nota se încadrează pe linia generalizării metodei celor mai mici pătrate a lui Gauss și a aplicării ei la studiul unor probleme privind prelucrarea datelor experimentale și calculul erorilor ([1], [2]).

2. O problemă de minim

Fie $A = (a_{ij})$, $(i = 1, 2, \ldots, n;\ j = 1, 2, \ldots, m;\ m < n)$, o matrice cu elemente reale, iar b_i, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, n numere reale oarecare, nu toate nule. Cu aceste notații, ne propunem să stabilim următoarea

T e o r e m ă. *Funcția*

$$F(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_m) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^{2p}, \quad (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_m) \in R^m, \tag{2.1}$$

unde

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{m} a_{ij}\,\xi_j - b_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{2.2}$$

și pentru care rang $(a_{ij}) = m$, *posedă un singur punct de minim, oricare ar fi întregii pozitivi* m, n *și* p *(fixați), cu* $m < n$.

El este dat de unica soluție reală (simplă, ori multiplă), a sistemului

$$\varphi_k \equiv \sum_{i=1}^{n} a_{ik}(a_{i1}\xi_1 + a_{i2}\xi_2 + \ldots + a_{im}\xi_m - b_i)^{2p-1} = 0, \quad (k = 1,2, \ldots, m). \tag{2.3}$$

Demonstrație. 1° Stabilim mai întîi existența soluției sistemului (2.3). În acest scop, observînd că F este o funcție continuă împreună cu toate derivatele sale de orice ordin pe R^m și non negativă, considerăm diferențialele sale de primele două ordine:

$$\mathrm{d}F = 2p \sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\xi_j - b_i\right)^{2p-1} \sum_{k=1}^{m} a_{ik}\,\mathrm{d}\xi_k \tag{2.4}$$

și

$$\mathrm{d}^2F = 2p(2p-1) \sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\xi_j - b_i\right)^{2p-2}\left(\sum_{k=1}^{m} a_{ik}\,\mathrm{d}\xi_k\right)^2. \tag{2.5}$$

Din (2.4) rezultă că pentru existența măcar a unui punct staționar, este necesar ca sistemul (2.3), obținut prin anularea tuturor derivatelor parțiale de ordinul întîi ale funcției F, să fie compatibil. Ori, el admite totdeauna o soluție reală.

Pentru a arăta acest lucru vom deosebi două cazuri și anume, acela în care sistemul $\varepsilon_i = 0$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, are o soluție $(\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_m^0)$, și al doilea caz, în care el este incompatibil, adică oricare ar fi punctul $(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_m) \in R^m$, expresiile ε_i nu se pot anula toate, simultan.

În primul caz există o soluție; ea este unică, căci $\operatorname{rang} A = m$ și este multiplă de ordinul $2p - 1$.

Dacă această posibilitate este exclusă, să considerăm o ecuație oarecare din sistemul (2.3), spre exemplu, $\varphi_k = 0$, care este de gradul $2p - 1$ în necunoscuta ξ_k, fiindcă $\sum_{i=1}^{n} a_{ik}^{2p} \neq 0$.

Dînd celorlalte necunoscute valorile arbitrare $\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_{k-1}^0, \xi_{k+1}^0, \ldots, \xi_m^0$, această ecuație devine de forma

$$\varphi_k(\xi_k) \equiv \sum_{i=1}^{n} a_{ik}\left(a_{ik}\xi_k + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq k}}^{m} a_{ij}\xi_j^0 - b_i\right)^{2p-1} = 0. \tag{2.6}$$

Fiind o ecuație de grad impar, ea are cel puțin o rădăcină reală ξ_k^0, oricare ar fi valorile ξ_j^0, $(j = 1, 2, \ldots, k-1, k+1, \ldots, m)$. Deoarece

$$\varphi'_k(\xi_k) \equiv (2p-1) \sum_{i=1}^{n} a_{ik}^2\left(a_{ik}\xi_k + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq k}}^{m} a_{ij}\xi_j^0 - b_i\right)^{2p-2} \geqslant 0,$$

rezultă că $\varphi_k(\xi_k)$ este crescătoare și drept urmare, ecuația (2.6) nu poate avea rădăcini reale distincte.

Dacă ξ_k^0 ar fi o rădăcină multiplă pentru ecuația (2.6), în mod necesar am avea $\varphi_k'(\xi_k^0) = 0$, ceea ce ar atrage după sine

$$a_{ik}^2\left(\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\,\xi_j^0 - b_i\right)^{2p-2} = 0, \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{2.7}$$

Acestea implică în fond $\varphi_k(\xi_k^0) = \varphi_k'(\xi_k^0) = \ldots = \varphi_k^{(2p-2)}(\xi_k^0) = 0$, $\varphi_k^{(2p-1)}(\xi_k^0) = \sum_{i=1}^{n} a_{ik}^{2p} \neq 0$, de unde rezultă că ξ_k^0 este rădăcină a ecuației (2.6), cu ordinul de multiplicitate $2p - 1$.

Concluziile de pînă acum rămînînd valabile pentru toate ecuațiile sistemului (2.3), iar F fiind o funcție convexă pe mulțimea compactă $\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^{2p} \leqslant k$, $\left(k = \text{const.},\ k \geqslant \sum_{i=1}^{n} b_i^{2p}\right)$, urmează că sistemul (2.3) are totdeauna o soluție reală, simplă sau multiplă.

2° Vom arăta acum că orice soluție $(\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_m^0) \in R^m$ a sistemului (2.3) reprezintă un punct de minim relativ al funcției F.

În adevăr, din (2.5) se observă că oricare ar fi valorile necunoscutelor ξ_j, avem întotdeauna $\mathrm{d}^2F \geqslant 0$, Apoi, nu putem avea

$$\sum_{k=1}^{m} a_{ik}\,\mathrm{d}\xi_k = 0, \quad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

decît numai pentru $\mathrm{d}\xi_k = 0$, $(k = 1, 2, \ldots, m)$, căci $\operatorname{rang}(a_{ij}) = m$.

Dacă ar exista un sistem de valori pentru ξ_j și $\mathrm{d}\xi_j$, $\left(\sum_{1}^{m} \mathrm{d}\xi_j^2 \neq 0\right)$, pentru care $\mathrm{d}^2F = 0$, atunci pentru aceste valori am avea chiar

$$\mathrm{d}F = 0,\ \mathrm{d}^2F = 0, \ldots, \mathrm{d}^{2p-1}F = 0, \tag{2.8}$$

iar

$$\mathrm{d}^{2p}F = (2p)!\sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{k=1}^{m} a_{ik}\,\mathrm{d}\xi_k\right)^{2p} > 0. \tag{2.9}$$

Rezultă de aici că orice soluție a sistemului (2.3) reprezintă un punct de minim relativ al funcției F.

3° Funcția F fiind convexă pe R^m, $(\mathrm{d}^2F \geqslant 0)$, orice punct de minim relativ este chiar punct de minim absolut al lui F.

4° Rămîne acum să stabilim unicitatea soluției sistemului (2.3), sau ceea ce este același lucru, unicitatea punctului de minim pentru funcția F.

În adevăr, deoarece $d^2F \geqslant 0$ iar $d^2F = 0$ implică (2.8) și (2.9), funcția F este chiar strict convexă și, în conformitate cu o teoremă cunoscută, ea avînd totdeauna un punct de minim, acesta este unic.

Se poate ajunge la această concluzie și direct, folosind o demonstrație prin reducere la absurd, a cărei idee se datorează lui A1. C l i m e s c u.

Pentru a o expune, să presupunem că sistemul (2.3) ar avea două soluții distincte, $(\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_m^0)$ și $(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_m')$, adică $\varphi_k(\xi_1^0, \ldots, \xi_m^0) = 0$, $\varphi^k(\xi_1', \ldots, \xi_m') = 0$, $(k = 1,2,\ldots, m)$, cu $\xi_i^0 \neq \xi_i'$ măcar pentru un indice i.

Să notăm acum $\varepsilon_i(\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_m^0) = \alpha_i$ și $\varepsilon_i(\xi_1', \xi_2', \ldots, \xi_m') = \beta_i$, $(i = 1,2, \ldots, m)$. Se observă că există măcar un indice i pentru care $\alpha_i \neq \beta_i$, căci în cazul contrar am avea $\sum_{j=1}^{m} a_{ij}(\xi_i^0 - \xi_i') = 0$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$, ceea ce nu e posibil decît numai dacă $\xi_i^0 = \xi_i'$, $(i = 1, 2, \ldots, m)$, deoarece $\operatorname{rang}(a_{ij}) = m$.

Să considerăm acum dreapra ce trece prin cele două puncte de minim, de ecuații

$$\xi_i = \xi_i^0 + t(\xi_i' - \xi_i^0), \quad (i = 1, 2, \ldots, m\,;\ t \in R). \tag{2.10}$$

Pe această dreaptă, $t = 0$ și $t = 1$ vor fi puncte de minim pentru F. Înlocuind (2.10) în expresia lui F, obținem funcția de variabila t,

$$G(t) = \sum_{i=1}^{n} [\alpha_i + t(\beta_i - \alpha_i)]^{2p}. \tag{2.11}$$

Deoarece

$$G'(t) = 2p \sum_{i=1}^{n} (\beta_i - \alpha_i)[\alpha_i + t(\beta_i - \alpha_i)]^{2p-1}$$

și

$$G''(t) = 2p(2p-1) \sum_{i=1}^{n} (\beta_i - \alpha_i)^2[\alpha_i + t(\beta_i - \alpha_i)]^{2p-2} \geqslant 0,$$

rezultă că $G'(t)$ este crescătoare și deci nu se poate anula în două puncte distincte $t = 0$ și $t = 1$. Această contradicție demonstrează faptul că F are un singur punct de minim.

Teorema este astfel complet demonstrată.

3. Aplicație la problema determinării unui sistem de mărimi supuse la legături

Fie x_k, $(k = 1, 2, \ldots, m)$, m variabile care în cadrul unei experiențe nu pot fi măsurate direct. În schimb, se cunosc n funcții de clasă C^1 de aceste variabile, $\psi_i(x_1, x_2, \ldots, x_m)$, $(i = 1, 2, \ldots, n;\ n > m)$, ale căror valori pot fi determinate experimental. Să notăm cu c_k valorile lor determinate experimental în punctul $(x_1, x_2, \ldots, x_m)$, adică

$$\psi_i(x_1, x_2, \ldots, x_m) = c_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, m). \tag{3.1}$$

S-a considerat $n > m$ deoarece numărul determinărilor ce se efectuează în cadrul unei experiențe se ia întotdeauna mai mare decît numărul mărimilor ce trebuiesc aflate. În aceste condiții, sistemul (3.1) este —în general—incompatibil. Presupunînd că sistemul compus din m ecuații din (3.1) este solubil, fie $(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_m^0)$ o soluție aproximativă ori exactă a sa. Înlocuind-o în toate ecuațiile din (3.1), obținem

$$\psi_i(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_m^0) = c_i', \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{3.2}$$

în care cantitățile $b_i = c_i - c_i'$ nu sînt toate nule.

Scăzînd acum (3.2) din (3.1), membru cu membru, rezultă

$$\psi_i(x_1, x_2, \ldots, x_m) - \psi_i(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_m^0) = b_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, n). \tag{3.3}$$

Presupunînd că diferențele dintre valorile x_k și valorile provizorii x_k^0, notate

$$\xi_k = x_k - x_k^0, \quad (k = 1, 2, \ldots, m), \tag{3.4}$$

sînt suficient de mici, dezvoltînd taylor-ian funcțiile ψ_k în vecinătatea punctului $(x_1^0, x_2^0, \ldots, x_m^0)$, obținem din (3.3) relațiile

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\, \xi_j \approx b_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{3.5}$$

unde am notat $(\partial \psi_i / \partial x_j)_{x_j = x_j^0} = a_{ij}$. Urmează de aici că diferențele (3.4) trebuiesc determinate din sistemul liniar

$$\sum_{j=1}^{m} a_{ij}\, \xi_j = b_i + \varepsilon_i, \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{3.6}$$

unde ε_i sînt erori aleatoare, deoarece pe lîngă faptul că depind de termenii de ordin superior din dezvoltările taylor-iene efectuate, ele depind în fond de măsurătorile c_i.

Este cunoscut faptul că se consideră în mod frecvent că cele mai probabile valori pentru ξ_i sînt acelea care minimizează abaterea pătratică

a erorilor ε_k, adică funcţia $F = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2$. Dar, tot atît de bine pot fi considerate şi alte condiţii care să definească *cele mai probabile valori ale necunoscutelor* ξ_k, dintre care se remarcă cele ce se obţin prin aplicarea metodei lui Gauss generalizată la rezolvarea sistemului (3.6), în raport cu care metoda lui Gauss este un caz particular.

Prin urmare, acceptînd ca soluţie a problemei valorile ξ_k ce se obţin prin minimizarea momentului de ordinul $2p$ al variabilei discrete a erorilor, adică funcţia (2.1) $F = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^{2p}$, în virtutea teoremei demonstrate în paragraful precedent, obţinem o soluţie unică. Numărul p poate fi luat după voie. Pentru $p = 1$ se obţine tocmai soluţia corespunzătoare aplicării metodei celor mai mici pătrate.

Considerarea acesteia cu prioritate rămîne justificată doar prin faptul că eroarea medie

$$\mu_p = \sqrt[2p]{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^{2p}}, \quad (p = 2, 3 \ldots),$$

este mai uşor de calculat pentru $p = 1$, decît pentru valori $p = 2,3,\ldots$.

Din punctul de vedere al practicii, μ_1 prezintă însă minimum de siguranţă; numai o comparare a valorilor μ_1, μ_2, μ_3, ... şi a soluţiilor sistemelor (2.3) pentru $p = 1, 2, 3, \ldots$ ar putea da o rezolvare mai completă problemei.

Primită la 7 X 1969

Institutul politehnic Iaşi,
Catedra de matematici I

BIBLIOGRAFIE

1. Murgescu V., *Legi normale de distribuţie a erorilor aleatoare.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1966, **XII (XVI)**, *3—4*, pp. 55—61.

2. Murgescu V., *La méthode des moindres puissances appliquée au problème de la superposition des erreurs.* An. şt. univ. Timişoara, 1969, *1*, pp. 95—105.

SUR UN PROBLÈME DE MINIMUM

(Résumé)

Le but de cette Note est de démontrer *le théorème* suivant: *La fonction* (2.1), (2.2) *pour laquelle rang* $(a_{ij}) = m$, *possède un seul point de minimum, quelsque soient les entiers positifs* m, n *et* p, *avec* $m < n$. *On l'obtient comme l'unique solution réelle du système* (2.3).

Ce théorème nous donne la possibilité de considérer la méthode des moindres carrés de Gauss sous une forme généralisée, laquelle pourrait donner des indications plus précises sur l'estimation des solutions de quelques problèmes de statistique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 517.948.1

ÉQUATIONS VOLTERRA ET CERTAINES APPLICATIONS

PAR

ADRIAN CORDUNEANU

1. Dans cette Note nous allons présenter quelques résultats concernant le spectre de l'opérateur de Volterra, intégral ou discret, dans certains espaces de fonctions ou de suites, ainsi que les propriétés (existence, unicité, régularité, stabilité) des solutions des diverses équations fonctionnelles.

Notations: Nous considérons les espaces suivants de Banach:

a) $C[0, \infty)$ — l'ensemble des fonctions-vecteurs (à n composantes) continues et bornées pour $x \geqslant 0$, où la norme est définie par $\|f\| = \sup_{x \geqslant 0} \|f(x)\|$.

La norme d'un vecteur ou d'une matrice est celle euclidienne.

b) $C([0, \infty) \times [0, \infty))$ — l'ensemble des fonctions-vecteurs continues et bornées pour $x \geqslant 0$, $y \geqslant 0$, où la norme est définie par $\|f\| = \sup_{x, y \geqslant 0} \|f(x,y)\|$.

c) $M_g [0, \infty)$ — l'ensemble des fonctions-vecteurs mesurables sur tout intervalle fini du demi-axe positif, pour lesquelles la norme $\|f\| = \operatorname{ess\,sup}_{x \geqslant 0} \frac{\|f(x)\|}{g(x)}$ est finie, g étant une fonction continue et positive fixée.

d) $L_p [0, \infty)$, $1 \leqslant p < \infty$ a la signification connue dans l'analyse.

Les opérateurs étudiés sont du type

$$(1) \qquad (Vf)(x) = \int_0^x k(x, s) f(s) ds \qquad \text{ou} \qquad (1') \quad (Vf)(x) = \int_x^\infty k(x, s) f(s) ds,$$

$k(x, s)$ étant une fonction-matrice $(n \times n)$, continue pour $0 \leqslant s \leqslant x < \infty$ dans le cas (1) et $0 \leqslant x \leqslant s < \infty$ dans le cas (1').

Nous avons aussi considéré des opérateurs dans les espaces de suites C, M_g, L_p, avec $1 \leqslant p < \infty$, correspondant aux précédents:

$$(Vf)_n = \sum_{j=1}^{n-1} k_j^n f_j, \quad n \geqslant 2, \quad (Vf)_1 = 0, \tag{2}$$

$$(Vf)_n = \sum_{j=n+1}^{\infty} k_j^n f_j, \quad n \geqslant 1. \tag{2'}$$

Désignons par $\sigma(V)$ le spectre et par $r(V)$ le rayon spectral de l'opérateur V dans $L_p[0, \infty)$.

$\sigma_g(V)$ est le spectre et $r_g(V)$ est le rayon spectral de l'opérateur V dans $M_g[0, \infty)$ (cas (1')), ou dans M_g (cas (2')).

2. Proposition 1. *Si* (k_j^n) *satisfait à la condition*:

$$\sup_{1 \leqslant j < n} |k_j^n| \leqslant a_n, \quad \sum_{n=2}^{\infty} a_n < \infty, \quad \lim_{n \to \infty} n a_n = 0, \tag{3}$$

il résulte que le système $y_n = f_n + \sum_{j=1}^{n-1} k_j^n y_j$, $n \geqslant 2$, $(y_1 = f_1)$, *admet une solution* (y_n) *unique et bornée, quelle que soit la suite bornée* (f_n).

Si de plus (f_n) *est convergente,* (y_n) *est aussi.*

Proposition 2. a) *Si* V *est du type* (2') *et satisfait à la condition*:

$$\sup_{n \geqslant 1} \sum_{j=n+1}^{\infty} |k_j^n| \frac{g_j}{g_n} < \infty, \tag{4}$$

il résulte que

$$r_g(V) \leqslant \lim_{N \to \infty} \left\{ \sup_{n \geqslant N} \sum_{j=n+1}^{\infty} |k_j^n| \frac{g_j}{g_n} \right\}. \tag{5}$$

b) *Soient* V *et* $\widetilde{V}$ *deux opérateurs du type* (2'), *satisfaisant à la condition* (4) *et de plus*:

$$\lim_{N \to \infty} \left\{ \sup_{n \geqslant N} \sum_{j=n+1}^{\infty} |\widetilde{k}_j^n| \frac{g_j}{g_n} \right\} = 0. \tag{6}$$

Alors, il résulte que $\sigma_g(V) - \{0\} \subseteq \sigma_g(V + \widetilde{V}) \subseteq \sigma_g(V) + \{0\}$.

Proposition 3. a) *Si* V *du type* (1') *est un opérateur borné dans l'espace* $L_p[0, \infty)$, $1 \leqslant p < \infty$ *et satisfait à la condition que pour tout* $t > 0$

$$\int_0^t dx \left(\int_t^{\infty} \| k(x, s) \|^q ds \right)^{p/q} < \infty, \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1, \tag{7}$$

il résulte que $r(V) \leqslant \lim_{t \to \infty} \|V_t\|$, V_t *étant la restriction de* V *à l'espace* $L_p[t, \infty)$.

b) *Soient* V *et* $\widetilde{V}$ *des opérateurs bornés du type* (1′) *dans* $L_p\,[0,\,\infty)$, $1 \leqslant p < \infty$ *satisfaisant à la condition* (7) *et de plus* $\lim\limits_{t\to\infty} \|\,\widetilde{V}_t\,\| = 0$.

Alors, il résulte que $\sigma(V) - \{0\} \subseteq \sigma\,(V + \widetilde{V}) \subseteq \sigma(V) + \{0\}$.

Remarque 1. L'inclusion obtenue finalement nous dit que, en faisant abstraction de $\lambda = 0$, les spectres de V et de $V + \widetilde{V}$ coïncident. On peut poser la question de savoir si $\lambda = 0$ appartient toujours au spectre d'un opérateur du type (1′). On peut énoncer l'analogue discret de la proposition 3.

Pour le cas $p = 1$,

$$\left(\int_t^\infty \|k(x,\,s)\|^q\,\mathrm{d}s\right)^{1/q} = \sup_{t\leqslant s<\infty} \|\,k(x,\,s)\,\|. \tag{8}$$

Remarque 2. Si

$$\int_0^\infty \mathrm{d}x\left(\int_x^\infty \|k(x,\,s)\|^q\,\mathrm{d}s\right)^{p/q} < \infty, \qquad \frac{1}{p}+\frac{1}{q} = 1, \tag{9}$$

il est aisé de voir que V ayant le noyau $k(x,\,s)$ est borné dans $L_p\,[0,\,\infty)$ et que la condition (7) est remplie. Il en résulte $r(V) = 0$, d'après l'inégalité $r(V) \leqslant \lim\limits_{t\to\infty} \|V_t\|$.

Résultats analogues à ceux exposés se trouvent en [1] ... [4].

3. Les résultats que nous allons présenter dans ce paragraphe concernent les propriétés des solutions de certaines équations intégrales Volterra et Hammerstein [5].

P r o p o s i t i o n 4. *Considérons l'équation*

$$y(x) = f(x) + \int_0^\infty k(x,s)g(s,y(s))\mathrm{d}s, \quad x \geqslant 0, \tag{10}$$

et admettons les hypothèses suivantes :

α) *la fonction-matrice* $k(x,\,s)$ *est continue et satisfait aux inégalités*

$$\|k(x,\,s)\| \leqslant \begin{cases} Ke^{-\nu(x-s)} & \textit{pour} \quad 0 \leqslant s \leqslant x < \infty, \\ Ke^{-\nu(s-x)} & \textit{pour} \quad 0 \leqslant x \leqslant s < \infty, \end{cases} \tag{11}$$

K et ν étant deux constantes positives ;

β) *la fonction-vecteur* $g(s,\,u)$ *est continue et de plus*

$$\|g(s,\,u) - g(s,\,v)\| \leqslant \alpha(s)\,\|u - v\|, \quad g(s,\,0) = 0, \tag{12}$$

$$\sup_{x\geqslant 0}\int_{x}^{x+1}\alpha(s)\mathrm{d}s=\beta<\frac{1}{K_1K},$$

où $K_1=2(1-\mathrm{e}^{-\nu})^{-1}$.

Alors, l'équation (10) *admet solution unique* $y\in C[0,\infty)$, *quel que soit* $f\in C[0,\infty)$.

Proposition 5. *Considérons l'équation*

$$y(x,\xi)=U(x)\xi+\int_{0}^{\infty}k(x,s)g(s,y(s,\xi))\mathrm{d}s,\quad x\geqslant 0 \tag{13}$$

et admettons les hypothèses suivantes:

α) *la fonction-vecteur* $k(x,s)$ *satisfait à la même condition que dans la proposition* 4;

β) *la fonction-vecteur* $g(s,u)$ *admet des dérivées partielles* $\frac{\partial g}{\partial u_j}(s,u)$ *continues pour* $s\geqslant 0$ *et* u *arbitraire,* $1\leqslant j\leqslant n$.

γ)
$$\left\|\frac{\partial g}{\partial u}(s,u)\right\|=\left\|\left(\frac{\partial g_i}{\partial u_j}(s,u)\right)\right\|\leqslant\alpha(s),$$

$$\sup_{x\geqslant 0}\int_{x}^{x+1}\alpha(s)\mathrm{d}s=\beta<\frac{1}{K_1K},$$

où K_1 *et* K *ont la même signification que dans la proposition* 4;

δ) *la fonction-matrice* $\frac{\partial g}{\partial u}(s,u)$ *satisfait à la condition*

$$\left\|\frac{\partial g}{\partial u}(s,u)-\frac{\partial g}{\partial u}(s,v)\right\|\leqslant\alpha_1(s)\omega(\|u-v\|), \tag{14}$$

$$\sup_{x\geqslant 0}\int_{x}^{x+1}\alpha_1(s)\mathrm{d}s<\infty,$$

$\omega(r)$ *étant une fonction continue, strictement croissante pour* $r>0$ *et* $\omega(0)=0$;

ε) $U(x)$ *est une fonction-matrice* $(n\times n)$ *continue et bornée pour* $x\geqslant 0$ *et* ξ *un vecteur constant.*

Alors, la solution $y(x,\xi)$ *qui existe, est bornée et continue par rapport à* x (proposition 4), *admet des dérivées par rapport à* ξ_k *continues en* (x,ξ). *On obtient encore*

$$\frac{\partial y}{\partial \xi_k}(x,\ \xi) = U(x)e_k + \int_0^\infty k(x,\ s)\,\frac{\partial g}{\partial u}(s,\ y(s,\ \xi))\frac{\partial y}{\partial \xi_k}(s,\ \xi)d\xi,\ x \geqslant 0, \tag{15}$$

$$(k = 1,\ 2, \ldots,\ n;\ e_k^* = (0,\ 0, \ldots,\ \underset{k}{1}, \ldots,\ 0).$$

Nous allons étudier maintenant la croissance de la solution $y(x)$ de l'équation

$$y(x) = f(x) + \int_x^\infty k(x,\ s)y(s)\mathrm{d}s,\quad x \geqslant 0, \tag{16}$$

en admettant que le noyau $k(x,\ s)$ satisfait à la limitation

$$\| k(x,\ s)\| \leqslant Ke^{\nu(x-s)},\quad 0 \leqslant x \leqslant s < \infty, \tag{17}$$

où $K < \nu$ sont deux constantes positives. Si nous désignons par $M_b[0,\infty)$ l'espace $M_g[0,\ \infty)$ avec $g(x) = \exp(bx)$ et par $R(V)M_b\ [0,\ \infty)$ l'image de cet espace par la transformation $f \to y$, nous pouvons définir une fonction $T(b)$ de la façon suivante : $T(b) = \inf \omega$ pour lesquels l'inclusion $R(B)M_b\ [0,\ \infty) \subseteq M_\omega[0,\ \infty)$ soit remplie.

Proposition 6. *Si le noyau $k(x,\ s)$ de l'équation* (16) *satisfait à la condition* (17) *il résulte que $T(b) \equiv b$ pour $b \in (-\infty,\ \nu - K)$ et l'inclusion $R(V)M_b\ [0,\ \infty) \subseteq M_b\ [0,\ \infty)$ a lieu.*

4. Les trois propositions suivantes sont des applications aux diverses équations de certains résultats établis dans [6].

Proposition 7. *Considérons l'équation*

$$y'(x) = f(x) + h(x)y(x) + \int_0^x k(x,\ s)y(s)\mathrm{d}s,\ x \geqslant 0,\ y(0) = \alpha, \tag{18}$$

où f est une fonction-vecteur continue pour $x \geqslant 0$, h est une fonction-matrice continue pour $x \geqslant 0$, k est une fonction-matrice continue pour $0 \leqslant s \leqslant x < < \infty$ et

$$\left\| \int_0^x f(s)\mathrm{d}s \right\| \leqslant M,\ \forall x \geqslant 0: \tag{19}$$

a) *Supposons que* $\int_s^x \|k(t,\ s)\|\,\mathrm{d}t \leqslant a(x)\,b(s)$ *pour* $0 \leqslant s \leqslant x < \infty$ *et de plus*

$$\sup_{x\geqslant 0} a(x)\int_0^x b(s)\exp\left(\int_s^x a(t)b(t)\,dt\right)ds \leqslant B. \tag{20}$$

Si h satisfait à l'inégalité

$$\int_0^\infty \|h(x)\|\,dx < (1+B)^{-1}, \tag{21}$$

la solution de l'équation (18) *est stable dans* $C[0,\infty)$.

b) *Si* $\|h(x)\|$ *est intégrable et*

$$\iint_D \|k(x,s)\|\,dx\,ds < \exp\left(-\int_0^\infty \|h(x)\|\,dx\right), \tag{22}$$

où $D=\{(x,s);\ 0\leqslant s\leqslant x<\infty\}$, *la solution de l'équation* (18) *est stable dans* $C[0,\infty)$.

Remarque. La stabilité dans $C[0,\infty)$ signifie que pour tout $\varepsilon>0$, il existe $\delta(\varepsilon)>0$ tel que

$$\|y_1-y_2\|<\varepsilon, \quad \text{si} \quad \|\alpha_1-\alpha_2\|<\delta(\varepsilon), \left\|\int_0^x (f_1-f_2)ds\right\|<\delta(\varepsilon).$$

Proposition 8. *Considérons l'équation scalaire*

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} = f(x,y)+h(x,y)\,z(x,y)+\int_0^x\int_0^y k(x,y,s,\theta)\,ds\,d\theta, \quad x,y\geqslant 0, \tag{23}$$

avec les conditions initiales

$$z(x,0)=\varphi(x), \quad z(0,y)=\psi(y), \quad \varphi(0)=\psi(0), \tag{24}$$

où f et h sont continues pour $x\geqslant 0$, $y\geqslant 0$; k est continue pour $0\leqslant s\leqslant x<\infty$, $0\leqslant\theta\leqslant y<\infty$; φ et ψ sont continues et bornées et de plus

$$\left|\int_0^x\int_0^y f(s,\theta)\,ds\,d\theta\right|\leqslant M, \quad \forall x,y\geqslant 0. \tag{25}$$

a) *Supposons que* $\int_s^x\int_0^y |k(\xi,\eta,s,\theta)|\,d\xi\,d\eta \leqslant a(x,y)\,b(s,\theta)$ *et*

$$(26)\qquad \sup_{x,y\geqslant 0} a(x,y)\int_0^x\int_0^y b(s,\theta)\,\exp\left(\int_s^x\int_\theta^y a(u,v)b(u,v)\,du\,dv\right)ds\,d\theta \leqslant B.$$

Si h satisfait à la condition

$$(27)\qquad \int_0^\infty\int_0^\infty |h(x,y)|\,dx\,dy < (1+B)^{-1},$$

il résulte que la solution de l'équation (23) *est stable dans* $C([0,\infty)\times[0,\infty))$.

b) *Si h et k satisfont à la condition*:

$$(28)\qquad \int_0^\infty\int_0^\infty dx\,dy\left(\int_0^x\int_0^y |k(x,y,s,\theta)|\,ds\,d\theta\right) < \exp\left(-\int_0^\infty\int_0^\infty |h(x,y)|\,dx\,dy\right),$$

il résulte que la solution de l'équation (23) *est stable dans* $C([0,\infty)\times[0,\infty))$.

Démonstration. a) L'équation (23) avec les conditions (24) est équivalente au

$$(29)\qquad \begin{aligned} z(x,y) = \varphi(x) + \psi(y) - \psi(0) + \int_0^x\int_0^y f(s,\theta)\,ds\,d\theta + \\ + \int_0^x\int_0^y [h(s,\theta) + k_1(x,y,s,\theta)]\,z(s,\theta)\,ds\,d\theta, \end{aligned}$$

où $k_1(x,y,s,\theta) = \int_s^x\int_\theta^y k(\xi,\eta,s,\theta)\,d\xi\,d\eta$.

En forme abstraite, l'équation (29) s'écrit : $z = F + (V_1 + V_2)z$, où F est le terme libre, V_1 et V_2 les opérateurs ayant les noyaux $h(s,\theta)$ et $k_1(x,y,s,\theta)$. La condition (26) assure l'existence de l'opérateur $(I - V_2)^{-1}$ dans l'espace des opérateurs linéaires et bornés sur $C([0,\infty)\times[0,\infty))$ et de plus $\|(I - V_2)^{-1}\| \leqslant 1 + B$. La condition (27) nous dit que $\|V_1\| < (\|(I - V_2)^{-1}\|)^{-1}$ et donc $(I - (V_1 + V_2))^{-1}$ existe et est borné. Maintenant, la stabilité résulte de l'inégalité $\|z\| \leqslant \|(I - (V_1 + V_2))^{-1}\| \cdot \|F\|$.

b) Démonstration analogue à la précédente.

Remarque. Dans la proposition 8, la stabilité signifie que pour tout $\varepsilon > 0$, il existe $\delta(\varepsilon) > 0$ tel que $\|z_1 - z_2\| < \varepsilon$, si

$$\|\varphi_1 - \varphi_2\| < \delta(\varepsilon),\ \|\psi_1 - \psi_2\| < \delta(\varepsilon),\ \left| \int_0^x \int_0^y (f_1 - f_2)\mathrm{d}s\ \mathrm{d}\theta \right| < \delta(\varepsilon),\ \forall x, y \geqslant 0.$$

Proposition 9. *Considérons l'équation scalaire*

$$y''(x) + a(x)y'(x) + b(x)y(x) = f(x),\quad x \geqslant 0, \tag{30}$$

où b et f sont continues pour $x \geqslant 0$, $a(x)$ admet dérivée continue pour $x \geqslant 0$ et $\lim_{x\to\infty} a(x) = 0$.

Supposons que

$$\int_0^\infty (|a(x)| + x|a'(x)| + x|b(x)|)\mathrm{d}x < \infty,\ \left| \int_x^\infty \mathrm{d}s \int_s^\infty f(t)\mathrm{d}t \right| \leqslant M,\ \forall x \geqslant 0. \tag{31}$$

Alors, il résulte que l'équation (30) *admet une seule solution y pour laquelle* $\lim_{x\to\infty} y(x) = \alpha$, $\lim_{x\to\infty} y'(x) = 0$, *quel que soit α réel.*

Démonstration. Supposons que y est une solution de l'équation (30), satisfaisant aux conditions imposées. En intégrant sur $[x, \infty)$ cette équation, on obtient :

$$-y'(x) - a(x)\,y(x) - \int_x^\infty a'(t)\,y(t)\mathrm{d}t + \int_x^\infty b(t)\,y(t)\mathrm{d}t = \int_x^\infty f(t)\,\mathrm{d}t,\quad x \geqslant 0. \tag{32}$$

Une nouvelle intégration est possible et nous conduit à

$$y(x) = \alpha + \int_x^\infty \mathrm{d}s \int_s^\infty f(t)\mathrm{d}t + \int_x^\infty [a(s) + (s - x)(a'(s) - b(s))]\,y(s)\mathrm{d}s,\ x \geqslant 0. \tag{33}$$

En posant $k(x, s) = a(s) + (s - x)(a'(s) - b(s))$, on déduit $|k(x, s)| \leqslant |a(s)| + s|a'(s) - b(s)| = B(s)$ et, compte tenu des hypothèses :

$$\sup_{x\geqslant 0} \int_x^\infty B(s)\exp\left(\int_x^s (B(t)dt\right)ds = \exp\left(\int_0^\infty B(s)\mathrm{d}s\right) - 1, \tag{34}$$

est fini, d'où résulte l'existence et l'unicité de la solution y de l'équation (33) [6]. D'autre part, il est aisé de voir que cette fonction satisfait vraiment à l'équation (30) et aux conditions imposées.

Reçue le 7 X 1969

Institute Polytechnique, Jassy,
Chaire de Matématiques I

BIBLIOGRAPHIE

1. Гольденгершель Е. И., *О дйскремном аналоге интегрального уравнения типа Вольтерра на полуоси*, УМН, 1966, **XXI**, *2 (128)*.
2. Petrovanu D., *Équations Hammerstein intégrales et discrètes*. Annali di Mat. pura ed applicata, Série IV, 1966, **LXXIV**.
3. Corduneanu A., *Le spectre de l'opérateur Volterra dans certains espaces de fonctions*. Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII** (**XVII**), *3—4*.
4. Corduneanu A., *Sur le spectre de l'opérateur Volterra*, Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV** (**XVIII**), *1—2*.
5. Corduneanu A., *Un problème de régularité de la solution d'un système différentiel*. Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI** (**XV**), *1—2*.
6. Кордуняну А., *Од устойчивости решения сингулярных интегральных уравнений Вольтерра 2-ого рода*.Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4*.

ECUAȚII VOLTERRA ȘI UNELE APLICAȚII

(Rezumat)

Se prezintă unele rezultate în legătură cu spectrul operatorului Volterra, integral sau discret, precum și cîteva proprietăți ale soluțiilor unor diverse ecuații funcționale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. Z. 515.59: 515.7

TRASAREA UMBRELOR IN SISTEMUL DE REFERINȚĂ PLAN-AXIAL

DE

C. HUIU

Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

În lucrările (1) ... (4) s-au pus bazele unei geometrii reprezentative plan-axiale.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele aplicării acestei noi geometrii la rezolvarea problemelor privind studiul umbrelor, pentru cazul cînd sursa de lumină este situată la infinit (umbra la soare).

Direcția razelor de lumină Δ s-a considerat paralelă cu diagonala unui cub, care are două muchii confundate respectiv cu axele OX și OZ (fig. 1). Ca urmare, razele de lumină vor face cu planul reprezentării unghiul $\theta = 35°16'$, iar proiecțiile acestora vor face cu axa reprezentării OZ unghiuri de 45°. Această direcție este folosită curent în studiul umbrelor.

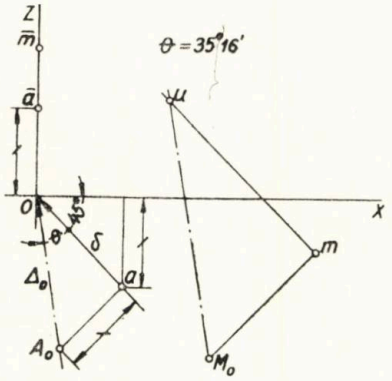


Fig. 1

2. Trasarea umbrelor

a. *Umbra unui punct M*, (fig. 1) se obţine intersectînd raza de lumină dusă prin acesta cu planul reprezentării. În acest scop, prin proiecţia m a punctului M se duce proiecţia razei de lumină corespunzătoare, iar prin poziţia rabătută M_0 a punctului, raza de lumină rabătută.

Punctul de concurenţă u al proiecţiei razei de lumină cu poziţia rabătută a acesteia este umbra punctului M pe planul reprezentării.

b. *Umbra unei drepte D* (fig. 2) este determinată prin umbrele a două puncte distincte ale dreptei. Dreapta considerată este concurentă cu umbra sa în punctul u_1 care este urma dreptei pe planul reprezentării.

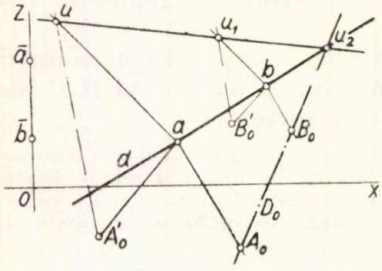


Fig. 2

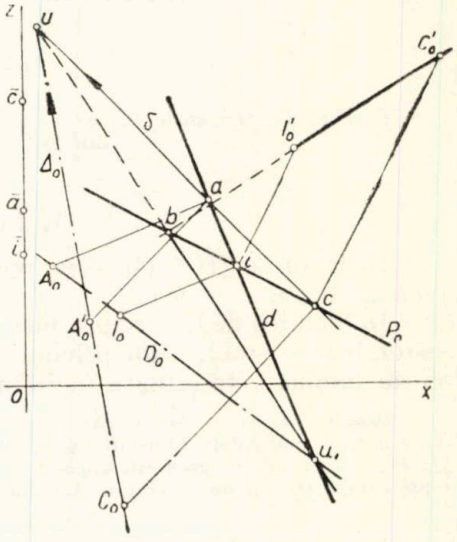


Fig. 3

c. *Umbra unei drepte oarecare pe planul reprezentării şi pe un plan vertical.* Fie dreapta $D(d, D_0)$ şi planul vertical P (fig. 3). Umbra dreptei D pe planul reprezentării este determinată de urma u_1 a dreptei D pe planul reprezentării şi de urma u a razei de lumină Δ dusă printr-un punct A al dreptei date. Urma dreptei D pe planul vertical P este determinată de punctul b de intersecţie dintre umbra dreptei pe planul reprezentării şi planul vertical P dat şi de punctul $I(i, \bar{i})$ de intersecţie dintre dreapta D şi planul P. Pentru a scoate în evidenţă această umbră s-a rabătut planul P pe planul reprezentării.

Pentru verificare, punctul $C(c, \bar{c})$ în care raza de lumină Δ intersectează planul P, trebuie să se găsească pe umbra dreptei D pe planul P.

d. *Umbra unei drepte oarecare pe un plan oarecare.* Fie dreapta $D\,(d,\ D_0)$ și planul $P\,(P_0,\ P_z)$ elementele date. Dreapta D intersectează planul P în punctul $I(i,\ \bar{i})$ care aparține umbrei căutate. Pentru a o determina se consideră printr-un punct A al dreptei D raza de lumină Δ care intersectează planul P în punctul $L(l,\ \bar{l})$. Dreapta IL (fig. 4) este umbra purtată (aruncată) a dreptei D pe planul P. (Dreapta determinată de punctele u și u_1 este umbra dreptei pe planul reprezentării, care însă este acoperită de planul P).

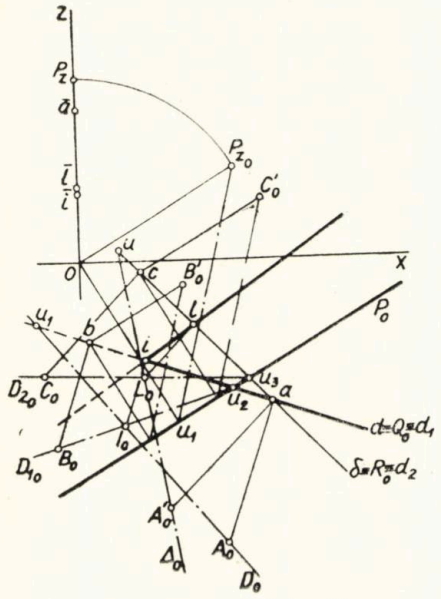


Fig. 4

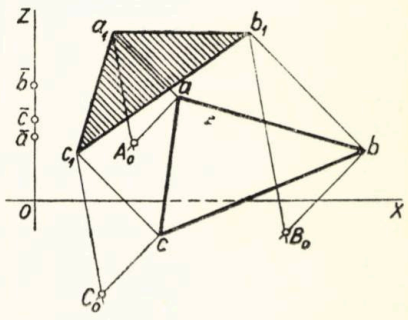


Fig. 5

e. *Umbra purtată a unui triunghiu.* Fie triunghiul ABC $(a,\ \bar{a};\ b,\ \bar{b};\ c,\ \bar{c})$. Umbra acestui triunghi pe planul reprezentării este triunghiul $a_1b_1c_1$ determinat de umbrele vîrfurilor triunghiului ABC pe planul reprezentării (fig. 5).

f. *Umbra purtată a unui cerc situat într-un plan vertical.* Fie cercul Ω cu diametrii AB $(a,\ \bar{a};\ b,\ \bar{b})$ și CD $(c,\ \bar{c};\ d,\ \bar{d})$. Umbra cercului pe planul reprezentării este o elipsă. Umbrele diametrilor perpendiculari AB și CD sînt segmentele a_1b_1 respectiv c_1d_1, care sînt doi diametri conjugați (fig. 6) ce determină elipsa.

g. *Umbra proprie și purtată a unui poliedru.* Fie piramida $SABC$ $(s,\ \bar{s};\ a,\ \bar{a};\ b,\ \bar{b};\ c,\ \bar{c})$ cu baza situată în planul reprezentării (fig. 7). Vîrful S aruncă pe planul reprezentării umbra s_1. Umbrele muchiilor SA

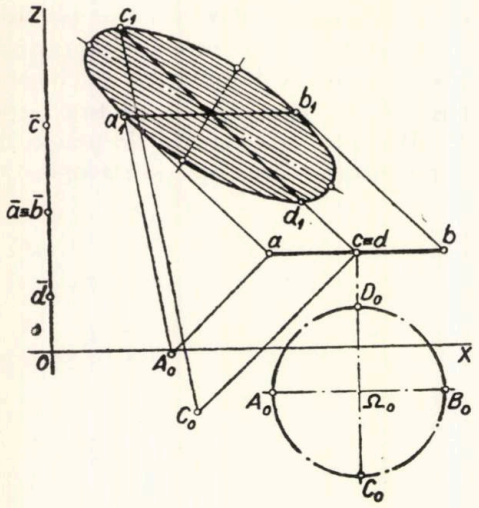


Fig. 6

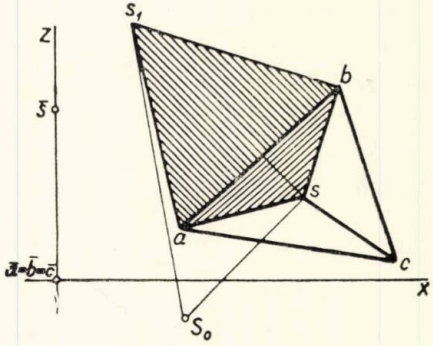


Fig. 7

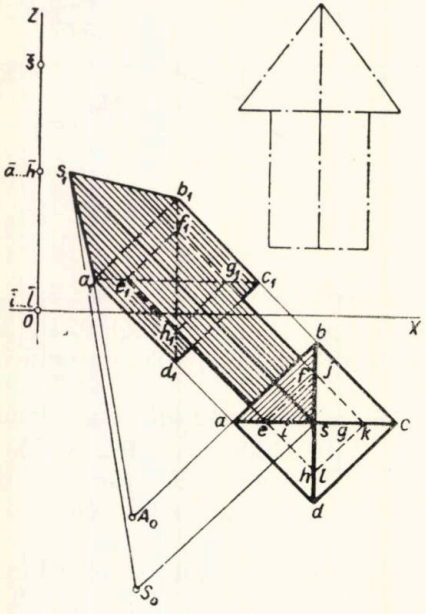


Fig. 8

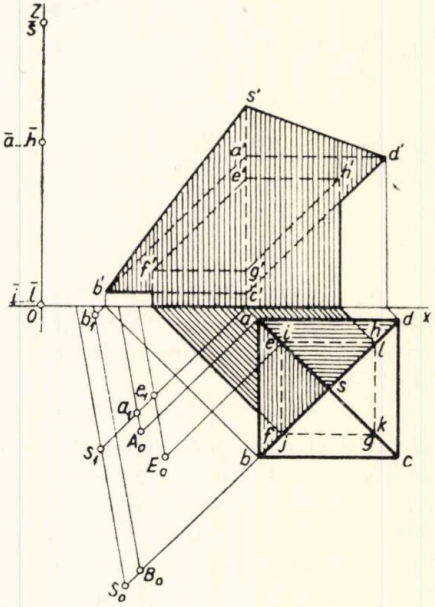


Fig. 9

și SB pe planul reprezentării sînt segmentele s_1a și s_1b. Umbra purtată a piramidei pe planul reprezentării este triunghiul s_1ab, iar fața SAB este în umbră proprie. Separatricea este linia frîntă ASB.

3. Aplicații

1. *Umbra proprie și purtată a unui turn.* Turnul considerat este alcătuit dintr-un corp prizmatic și un acoperiș piramidal. Vîrful S al acoperișului aruncă pe planul reprezentării umbra s_1, iar muchiile SA și SB umbrele s_1a_1 și s_1b_1. Baza pătrată $ABCD$ a acoperișului piramidal fiind paralelă cu planul reprezentării va arunca pe acesta ca umbră pătratul $a_1b_1c_1d_1$.

Fața SAB a acoperișului este în umbră proprie, separatricea fiind linia frîntă ASB (fig. 8).

2. *Umbrele unui turn pe planul reprezentării și pe un plan vertical XOZ.* Turnul considerat este analog celui din fig. 8. Vîrful S aruncă pe planul vertical XOZ umbra s' iar muchiile SB și SD umbrele $s'b'$ și $s'd'$ (fig. 9). Acoperișul aruncă umbră numai pe planul vertical considerat, iar corpul prizmatic al turnului atît pe planul reprezentării cît și pe planul vertical respectiv.

Fețele SAB și SAD ale acoperișului sînt în umbră proprie. Separatricea este linia BSD.

Primită la 12 II 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de desen și geometrie descriptivă

BIBLIOGRAFIE

1. Irimiciuc N., Rusu I., Huiu C., Bul. Inst. polit. Iași, 1962, **VIII (XII)**, *3—4*, pp. 65—74.
2. Huiu C., Irimiciuc N., Rusu I., Tașcă Gr., Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX (XIII)**, *1—2*, pp. 45—50.
3. Rusu I., Huiu C., Irimiciuc N., Tașcă Gr., Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX (XIII)**, *3—4*, pp. 65—74.
4. Rusu I., Huiu C., Bul. Inst. polit. Iași, 1966, **XII (XVI)**, *3—4*, pp. 77—82.
5. Botez M. Șt., *Aplicatiile geometrice descriptive*. Iași, 1946.

TRAÇAGE DES OMBRES DANS LE SYSTÈME REPRÉSENTATIF PLAN-AXIAL

(Résumé)

On présente les résultats de l'application de la méthode élaborée en [1] ... [4] pour la solution des problèmes concernant les ombres.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D.C. 539.372

TORSION OF ORTHOTROPIC NATURALLY TWISTED BARS

BY

C. I. BORȘ

We shall consider a bar limited by two planes $x_3 = 0$, $x_3 = h$ and a surface $\mathcal{F}$ given by the equation

$$f(x_1 - kx_2x_3, \quad x_2 + kx_1x_3) = 0, \tag{1}$$

where k is a small parameter, the square and higher powers of which can be neglected.

We shall name such bars *slightly twisted bars.*

The object of the present note is to determine the state of stress, in the region $\mathcal{V}$ occupied by the bar, produced by the tractions applied at the ends of this bar, statically equivalent to couples in the planes of the ends. The surface $\mathcal{F}$ is free from tractions.

We shall suppose that the material is orthotropic so that the Hooke's law may be written in the form

$$\begin{cases} \sigma_{11} = A\gamma_{11} + H\gamma_{22} + G\gamma_{33}, \\ \sigma_{22} = H\gamma_{11} + B\gamma_{22} + F\gamma_{33}, \\ \sigma_{33} = G\gamma_{11} + F\gamma_{22} + C\gamma_{33}, \end{cases} \tag{2}$$

$$\sigma_{23} = L\gamma_{23}, \quad \sigma_{31} = M\gamma_{31}, \quad \sigma_{12} = D\gamma_{12}, \tag{2'}$$

where A, B, ..., L, M, D are moduli of elasticity.

We shall express the components of strain γ_{ij} in terms of stress components σ_{ij} in the following form:

$$(3)\qquad \begin{cases} \gamma_{11} = \dfrac{1}{E}(\nu_{11}\sigma_{11} + \nu_{12}\sigma_{22} - \sigma_1\sigma_{33}), \\ \gamma_{22} = \dfrac{1}{E}(\nu_{12}\,\sigma_{11} + \nu_{22}\sigma_{22} - \sigma_2\sigma_{33}), \\ \gamma_{33} = \dfrac{1}{E}(\sigma_{33} - \sigma_1\sigma_{11} - \sigma_2\sigma_{22})\,; \end{cases}$$

$$(3')\qquad \gamma_{23} = \frac{1}{L}\,\sigma_{23}, \qquad \gamma_{31} = \frac{1}{M}\,\sigma_{31}, \qquad \gamma_{12} = \frac{1}{D}\,\sigma_{12}.$$

The coefficients of strain E, σ_i and ν_{ij} may be expressed in terms of moduli of elasticity as shown in [1] or [2].

The components σ_{ij} ought to satisfy the equilibrium equations

$$(4)\qquad \sigma_{ij,j} = 0, \quad \text{in } \mathcal{V}$$

and the boundary conditions [1])

$$(5)\qquad \sigma_{ij}\,n_j = 0, \quad \text{on } \mathcal{F}.$$

At the ends $x_3 = 0$ and $x_3 = h$

$$(5')\qquad \begin{cases} \sigma_{33} = 0, \\ \sigma_{23},\ \sigma_{31} \quad \text{equipollent to a torque } \mathcal{M}_3. \end{cases}$$

The components γ_{ij} should satisfy the compatibility conditions of Saint-Venant.

The index j after comma indicates partial differentiation with respect x_j. The n_i are the direction cosines of the exterior normal n to the surface $\mathcal{F}$, $n_i = \cos(n,\ x_i)$.

If we make up the transformations

$$(6)\qquad \xi = x_1 - kx_2x_3, \qquad \eta = x_2 + kx_1x_3, \qquad \zeta = x_3,$$

the slightly twisted bar becomes, in the space ξ, η, ζ, a cylindrical bar bounded by the planes $\zeta = 0$, $\zeta = h$ and by the cylindrical surface

$$(7)\qquad f(\xi,\ \eta) = 0.$$

We will denote by S the region obtained by a normal section of the cylindrical bar (7) and by Γ the boundary of the region S.

It is easily to see that we have the formulae

$$(8)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x_1} = \dfrac{\partial}{\partial \xi} + k\zeta\,\dfrac{\partial}{\partial \eta}, \qquad \dfrac{\partial}{\partial x_2} = \dfrac{\partial}{\partial \eta} - k\zeta\,\dfrac{\partial}{\partial \xi}, \\ \dfrac{\partial}{\partial x_3} = \dfrac{\partial}{\partial \zeta} - k\left(\eta\,\dfrac{\partial}{\partial \xi} - \xi\,\dfrac{\partial}{\partial \eta}\right) \end{cases}$$

[1]) We use the summation convention over the repeated indices.

and

(9) $n_1 = \cos\alpha + k\zeta\cos\beta,\ n_2 = \cos\beta - k\zeta\cos\alpha,\ n_3 = -k(\eta\cos\alpha - \xi\cos\beta),$

where $\cos\alpha$, $\cos\beta$ are the direction cosines of the exterior normal to the curve Γ.

We will try to find the solution of the problem in the form

$$(10)\qquad \begin{cases} u_1 = -\tau\eta\zeta + ku_1^0, \\ u_2 = \tau\xi\zeta + ku_2^0, \\ u_3 = \tau\varphi(\xi, \eta) + ku_3^0, \end{cases}$$

where u_i^0 are complementary displacements to be determined, τ is a constant and $\varphi(\xi, \eta)$ is the function of torsion of the orthotropic cylindrical bar (7). It follows that $\varphi(\xi, \eta)$ is definite by

$$(11)\qquad M\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2} + L\frac{\partial^2\varphi}{\partial\eta^2} = 0, \quad \text{in} \quad S$$

and

$$(12)\qquad M\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\cos\alpha + L\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}\cos\beta = M\eta\cos\alpha - L\xi\cos\beta, \quad \text{on} \quad \Gamma.$$

The constant τ is found from (5).

The stresses σ_{ij} corresponding to displacements (10) will be given by

$$(13)\qquad \begin{cases} \sigma_{11} = -k\tau\,[(A + H)\,\zeta^2 + GH_1] + k\tau_{11}, \\ \sigma_{22} = -k\tau\,[(H + B)\,\zeta^2 + FH_1] + k\tau_{22}, \\ \sigma_{33} = -k\tau\,[(G + F)\,\zeta^2 + CH_1] + k\tau_{33}, \\ \sigma_{23} = \tau L\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} + \xi\right) - k\tau L\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} + \eta\right) + k\tau_{23}, \\ \sigma_{31} = \tau M\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} - \eta\right) + k\tau M\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\eta} - \xi\right) + k\tau_{31}, \\ \sigma_{12} = k\tau_{12}, \end{cases}$$

where τ_{ij} are the unknown stress components, corresponding to displacements u_i^0, and

$$(14)\qquad H_1 = \eta\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} - \xi\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}.$$

A substitution of stresses (13) into equations (5) shows that the τ_{ij} must satisfy the equations

$$(15)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial\tau_{11}}{\partial\xi}+\dfrac{\partial\tau_{12}}{\partial\eta}+\dfrac{\partial\tau_{13}}{\partial\zeta}-2\tau M\xi-\tau(G+M)\dfrac{\partial H_1}{\partial\xi}=0, \\ \dfrac{\partial\tau_{12}}{\partial\xi}+\dfrac{\partial\tau_{22}}{\partial\eta}+\dfrac{\partial\tau_{23}}{\partial\zeta}-2\tau L\eta-\tau(F+L)\dfrac{\partial H_1}{\partial\eta}=0, \\ \dfrac{\partial\tau_{13}}{\partial\xi}+\dfrac{\partial\tau_{23}}{\partial\eta}+\dfrac{\partial\tau_{33}}{\partial\zeta}-2\tau(M+L+(G+F)\zeta+ \\ \qquad +2\tau(M-L)\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\eta}=0. \end{cases}$$

We can verify that the stresses τ^*_{ij} given by

$$(16)\qquad \begin{cases} \tau^*_{11}=\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}-\tau M\psi+\tau(A+H)\zeta^2+\tau(G+M)H_1, \\ \tau^*_{22}=\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2}-\tau L\psi+\tau(H+B)\zeta^2+\tau(F+L)H_1, \\ \tau^*_{33}=\Omega+\tau(G+F)\zeta^2, \end{cases}$$

$$(17)\qquad \tau^*_{23}=\tau L\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\zeta+2\tau L\eta\zeta,\quad \tau^*_{31}=\tau M\frac{\partial\psi}{\partial\xi}+2\tau M\xi\zeta,\quad \tau^*_{12}=-\frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi\,\partial\eta},$$

where

$$(18)\qquad \Omega=\tau E\psi+\sigma_1\left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}-\tau M\psi+\tau(G+M)H_1\right]+ \\ +\sigma_2\left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2}-\tau L\psi+\tau(F+L)H_1\right],$$

will satisfy the equations (15)and the corresponding components of strain γ_{ij} will satisfy the conditions of compatibility if ψ and Φ are solutions of the equations

$$(19)\qquad M\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+L\frac{\partial^2\psi}{\partial\eta^2}+2(M-L)\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi\,\partial\eta}=0,$$

$$(20)\qquad \begin{aligned} &\beta_{22}\frac{\partial^4\Phi}{\partial\xi^4}+(\beta_{33}+2\beta_{12})\frac{\partial^4\Phi}{\partial\xi^2\partial\eta^2}+\beta_{11}\frac{\partial^4\Phi}{\partial\eta^4}= \\ &=\tau\left\{(\sigma_2+L\beta_{22}+M\beta_{12})\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}+(\sigma_1+M\beta_{11}+L\beta_{12})\frac{\partial^2\psi}{\partial\eta^2}-\right. \\ &\left.-[(F+L)\beta_{22}+(G+M)\beta_{12}]\frac{\partial^2H_1}{\partial\xi^2}-[(G+M)\beta_{11}+(F+L)\beta_{12}]\frac{\partial^2H_1}{\partial\eta^2}\right\}, \end{aligned}$$

where

$$(21)\qquad \beta_{11}=\frac{\nu_{11}-\sigma_1^2}{E},\quad \beta_{22}=\frac{\nu_{22}-\sigma_2^2}{E},\quad \beta_{12}=\frac{\nu_{12}-\sigma_1\sigma_2}{E},\quad \beta_{33}=\frac{1}{D}.$$

If we denote

$$(22)\qquad \tau_{ij}=\tau_{ij}^{*}+\tau_{ij}'$$

we shall get that the new components τ_{ij}' must verify the equations

$$(23)\qquad \tau_{ij,j}'=0\,;$$

here the indices 1, 2, 3 after comma indicate partial differentiations with respect to ξ, η, ζ.

It is possible to determine the solution ψ of the equation (19) such that

$$(24)\quad M\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\cos\alpha+L\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\cos\beta=(L-M)\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\eta}+\xi\right)\cos\alpha+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}-\eta\right)\cos\beta\right],$$

on Γ.

In this case the boundary conditions (5) become

$$(25)\qquad \begin{cases} \tau_{11}'\cos\alpha+\tau_{12}'\cos\beta=\left(\tau M\psi-\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}-\tau MH_1\right)\cos\alpha+ \\ \qquad\qquad +\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\xi\,\partial\eta}\cos\beta+\tau M\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial\xi}-\eta\right)(\eta\cos\alpha-\xi\cos\beta), \\ \tau_{12}'\cos\alpha+\tau_{22}'\cos\beta=\left(\tau L\psi-\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\xi^2}+\tau LH_1\right)\cos\beta+ \\ \qquad\qquad +\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial\xi\,\partial\eta}\cos\alpha+\tau L\left(\dfrac{\partial\varphi}{\partial\eta}+\xi\right)(\eta\cos\alpha-\xi\cos\beta), \\ \tau_{31}'\cos\alpha+\tau_{23}'\cos\beta=0. \end{cases}$$

Therefore the determination of components τ_{ij}' by (23) and (25) is an A l m a n s i - M i t c h e l l problem for the cylindrical bar (7) and this problem is solved in [3].

Generally, the components σ_{ij} which are determined above will satisfy all equations and conditions excepting (5′).

Finally, it remains to correct the boundary conditions at the end $x_3 = h$ by superposition of solutions of some adequate problems for the cylindrical bar (7) [1], [2].

Received the 27 I 1970

University „Al. I. Cuza", Jassy,
Department of Solid Mechanics

REFERENCES

1. Лехницкий С. Г., *Теория упругости анизотромного тела.* М.—Л., 1950.
2. Borș C. I., *Teoria elasticității corpurilor anizotrope.* Ed. Acad. R.S. România, Buc., 1970.
3. Хатиашвили Г. М., *Упругое равновесие однородного ортотропного цилиндрического бруса с ногруженной боковой поверхностю.* Труд. Выч. центра АН Груз. ССР., 1961, **II.**

TORSIUNEA BARELOR ORTOTROPE CU RĂSUCIRE NATURALĂ

(Rezumat)

Se introduce noțiunea de bară ușor răsucită pentru bara limitată de planele $x_3 = 0$, $x_3 = h$ și de suprafața $\mathcal{F}$ de ecuație (1), în care k este un parametru mic. Se determină starea de tensiuni în regiunea $\mathcal{V}$ ocupată de bară, produsă de tracțiuni aplicate numai la capetele sale și static echivalente cu cupluri conținute în planele de capăt.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

Д. К. 538.4

КОЛЕБАНИЯ КОНЕЧНОЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕШЕТКИ ПРИ НАЛИЧИИ ОДНОРОДНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Р. В. ДОЙЧ и Г. МАФТЕЙ

1. Как известно из магнитной гидродинамики [1] наличие однородного магнитного поля изменяет свойства плазмы. Одно из основных свойств, которое отличает плазму, находящуюся в матнитном поле, от лишенной такого поля плазмы, проявляется в том, что в этой плазме могут распространяться три различных волны низкой частоты. Дисперсионные уравнения этих волн отличаются от уравнений, которые соответствуют обычным акустическим волнам.

Настоящая работа посвящена рассмотрению влияния внешнего магнитного поля на распространение поперечных волн вдоль линейной решетки ионов. Формулируется соответствующее дисперсионное уравнение и исчисляется плотность энергетических состояний в зависимости от частоты.

2. Обозначим целым числом n порядковый номер иона в линейной решетке. Ось $O\zeta$ будет направлена в сторону линейной решетки, а оси $O\xi$ и $O\eta$ будут направлены перпендикулярно к решетке.

На один ион будут действовать силы упругости со стороны соседных ионов первого порядка ($n-1$ и $n+1$), а также, благодаря магнитному полю, будет действовать и сила Лоренца. Если магнитное поле $\mathbf{B}$ соответственно системе координат $O\xi\eta\zeta$ имеет компоненты $\mathbf{B}$ $(0,\ 0,\ B)$, тогда на поперечно колеблющуюся частицу n в линейном приближении будет действовать сила, состоящая из следующих компонентов:

$$(1)\qquad \begin{cases} F_\xi = \alpha(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n) + eB\dot{\eta}_n, \\ F_\eta = \alpha(\eta_{n+1} + \eta_{n-1} - 2\eta_n) - eB\dot{\xi}_n. \end{cases}$$

Используя уравнение движения $m\dfrac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_n}{\mathrm{d}t^2} = \mathbf{F}_n$ получим систему дифференциальных уравнений:

$$(2)\qquad \begin{cases} m\ddot{\xi}_n - eB\dot{\eta}_n + \alpha(2\xi_n - \xi_{n+1} - \xi_{n-1}) = 0, \\ m\ddot{\eta}_n + eB\dot{\xi}_n + \alpha(2\eta_n - \eta_{n+1} + \eta_{n-1}) = 0. \end{cases}$$

Ограничимся случаем конечной линейной решетки, имея N ионов. В этом случае решение системы (2) можно искать так, чтобы оно удовлетворяло условиям:

$$(3)\qquad \xi_{n+N} = \xi_n, \quad \eta_{n+N} = \eta_n,$$

откуда следует, что оно будет иметь вид:

$$(4)\qquad \xi_n = \xi e^{-i\left(\omega t - \frac{k}{N}n\right)}, \quad \eta_n = \eta e^{-i\left(\omega t - \frac{k}{N}n\right)},$$

где $k = 2\pi q$, $q = 0, 1, 2, \ldots, N$.

Подставив решения (4) в системе (2), получим дисперсионное уравнение

$$(5)\qquad \nu^2 = \frac{1}{2}\nu_B^2\left(1 + 2\lambda^2\sin^2\frac{k}{2N} \pm \sqrt{1 + 4\lambda^2\sin^2\frac{k}{2N}}\right),$$

в котором имеются следующие обозначения:

$$(5')\qquad \nu = \frac{\omega}{2\pi}, \quad \nu_B = \frac{\omega_B}{2\pi} = \frac{eB}{2\pi m}, \quad \nu_0 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}, \quad \lambda = \frac{\nu_0}{\nu_B},$$

e — заряд иона и α — упругая постоянная решетки.

При отсутствии магнитного поля соотношение (5) принимает вид:

$$(6)\qquad \nu = \nu_0\left|\sin\frac{\pi}{N}q\right|.$$

Из сопоставления уравнений (5) и (6) вытекает, что наличие магнитного поля сильно видоизменяет дисперсионное соотношение и тем самым изменяет плотность энергетического состояния.

Если $g(\nu)$ является плотностью энергетических состояний т.е. является числом возможных частот между ν и $\nu + d\nu$, определяемым интервалом вариации q, тогда

$$(7)\qquad dq = \frac{dq}{d\nu}d\nu = g(\nu)d\nu.$$

При использовании соотношения (6) в отсутствии магнитного поля, функция распределения имеет вид:

$$(8)\qquad g(\nu) = \frac{dq}{d\nu} = \frac{N}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\nu_0^2 - \nu^2}}.$$

Однако при наличии магнитного поля из уравнения (5) видно, что в таком случае будем иметь четыре подобных функции, а именно:

$$(9)\quad \begin{cases} g_1(\nu) = \dfrac{N\nu(2\nu + \nu_B)}{2\pi(\nu + \nu_B)\sqrt{\nu(\nu + \nu_B)[\nu_0^2 - \nu(\nu + \nu_B)]}}, \\ g_2(\nu) = \dfrac{N\nu(\nu_B - 2\nu)}{2\pi(\nu_B - \nu)\sqrt{\nu(\nu - \nu_B)[\nu_0^2 - \nu(\nu - \nu_B)]}}, \\ g_3(\nu) = \dfrac{N(\nu_B + 2\nu)}{2\pi\sqrt{\nu(\nu + \nu_B)[\nu_0^2 - \nu(\nu + \nu_B)]}}, \\ g_4(\nu) = \dfrac{N(2\nu - \nu_B)}{2\pi\sqrt{\nu(\nu - \nu_B)[\nu_0^2 - \nu(\nu - \nu_B)]}}. \end{cases}$$

Из этих соотношений видно, что при $\nu_B = 0$ все они сводятся к выражению (8). Функция (8) представлена на рис. 1.

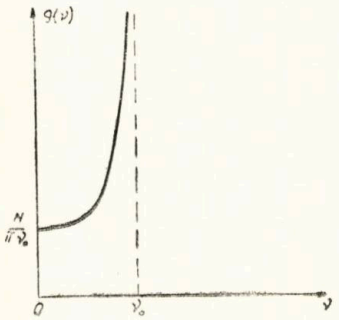


Рис. 1

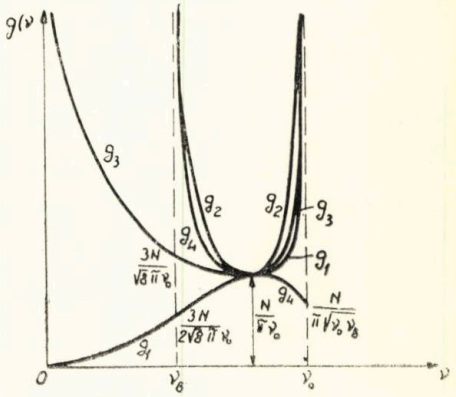


Рис. 2

3. На рис. 2, 3 и 4 представлены функции g_1, g_2, g_3 и g_4 для предельных случаев, когда $\nu_B \ll \nu_0$, $\nu_B \gg \nu_0$ и $\nu_B = \nu_0$. Из всех графиков видно, что, как и при осутствии магнитного поля, вдоль линейной решетки могут распространяться лишь волны с частотами меньшими, чем ν_0. Однако при малых частотах или при частотах сравнимых с ν_B, в спектре колебаний решетки появляется существенное различие. При некоторых частотах плотность состояний может стремиться к бесконечности. Так, плотность состояний, соответствующих ветвям g_2 и g_4, когда $\nu_B \ll \nu_0$ в интервале $\nu_B \ll \nu \ll \nu_0$, асимптотически стреми-

тся к бесконечности при $\nu \to \nu_B$. Следовательно колебания, частоты которых немного больше, чем ларморовская частота, возникают с относительно большей вероятностью.

Существенное влияние магнитного поля на колебания линейной решетки возникает на границе весьма низких частот. Возникает расщепление функции $g(\nu)$ на две ветви. Как и при отсутствии магнитного

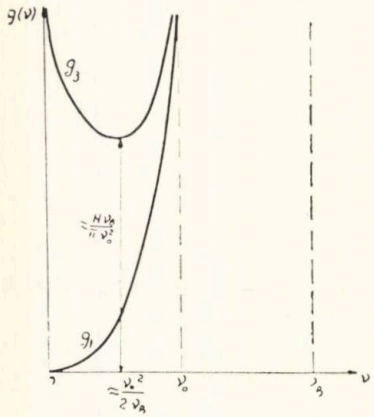


Рис. 3

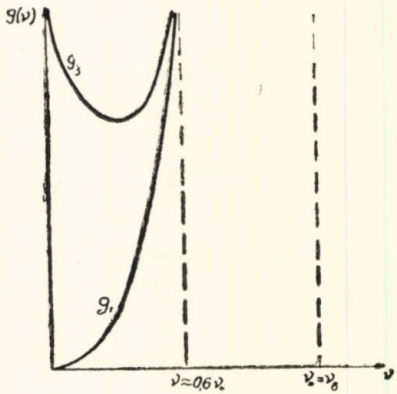


Рис. 4

поля, ни одна из них стремится к различной от нуля конечной величине. В этом случае g_1 стремится к нулю, а g_3 асимптотически возрастает и стремится и бесконечности при $\nu \to 0$. Заким образом, вероятность наличия колебаний с низкими частотами ($\nu \ll \nu_B$) намного возрастает, если накладывается внешнее магнитное поле на линейную решетку ионов.

Поступило в 16 XII 1969

Ясский политехнический институт,
Кафедра физикий

ЛИТЕРАТУРА

1. Deutsch R. V., *Teoria magnetohidrodinamică în fizica plasmei.* Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1966.

ASUPRA OSCILAŢIILOR UNEI REŢELE LINIARE ÎNTR-UN CÎMP MAGNETIC OMOGEN

(Rezumat)

Se studiază oscilaţiile mecanice ale unui şir de ioni diamagnetici în prezenţa unui cîmp magnetic exterior omogen orientat paralel cu reţeaua liniară. Se calculează densitatea stărilor energetice în funcţie de intensitatea cîmpului. Prezenţa cîmpului magnetic schimbă radical spectrul energetic al reţelei mai ales în domeniul lungimilor de undă mari.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA II

CHIMIE INDUSTRIALĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ II

ИНЖЕНЕРНАЯ ХИМИЯ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION II

CHEMICAL ENGINEERING

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 54-92

NEW POLYMERS—NEW USES

BY

H. F. MARK and S. M. ATLAS

1. Introduction

There are many indications that the conventional, classical fields for the application of organic polymers are gradually getting amply supplied with numerous materials which compete with each other and do not offer a very promising outlook for substantial further expansion. These fields are essentially the industries of textiles, packaging and printing materials, rubbers, plastics, coatings and adhesives which together represent a very large volume of synthetic and natural polymer consumption — in 1966 for the USA alone more than 120 billion lbs. or 60 million tons. The predictable saturation of these markets poses the question whether there exist additional large areas of industrial activity which could absorb substantial quantities of organic polymers if the properties and costs were so adjusted that their systematic and large scale application would present a technical and economic advantage for these industries.

It appears that the construction of cars, boats, airplanes and of buildings such as small and large homes, offices, hotels, factories and laboratories offers a promising chance for the consumption of considerable quantities of all kind of organic polymers if certain properties or, even better, certain combinations of properties could be conveniently built into these materials.

In order to get a rough estimate of the dimensions which are involved it should be mentioned that the car, boat, plane, house and home building activities in the USA in 1966 amounted to a total investment of about 150 billion dollars of which about 20% were spent for construction materials such as metals, concrete, brick, glass and wood. If polymers are to be used in these areas they can serve as *structural* (load bearing) units or as *finishing* materials which service the system — car, boat, plane or building — with water, air, gas, fuel and electricity and provide for the finishing of its sur-

face, of floors, ceilings and walls. Until now organic polymers have been mainly used in the finishing sector as floor tiles, coatings, covers, carpets, electrical and thermal insulating materials, window and door frames and as siding and roofing.

It is obvious that a successful expansion of polymer application in this field cannot be brought about by the development of *one single* property — for example, tensile strength — to an extravagantly high value, but that one must aim at a *combination* of *several properties* which make a polymeric material particularly valuable and attractive for a special use. For a rubber tube, f.i., one will require softness, flexibility, elasticity, abrasion resistance, impermeability to air and resistance against temperatures up to about 150 °C.

For the use as structural units in the construction industry one may characterize a favorable compromise of properties as follows:

a) High modulus of rigidity; if possible higher than 700,000 psi.
b) High softening or melting point; if possible higher than 500 °C.
c) High tensile strength; if possible higher than 100,000 psi.
d) High elongation to break; if possible above 10 %.

Favorable values of c) and d) give a large area under the stress-strain curve, which means a large requirement of energy to break or tear a piece of the material. This, in turn, manifests itself as a high impact strength and a high abrasion resistance.

e) High resistance against the action of solvents and swelling agents even at elevated temperatures.

f) High resistance against deterioration through heat, radiation and agressive chemical reagents.

Every material with the low specific gravity and low cost of organic polymers will find numerous profitable applications if one succeeds to incorporate into it a somewhat favorable combination of the above enumerated properties.

2. Crystallization and Crosslinking

It might therefore be useful to recapitulate very briefly the different principles with the aid of which one has been already able to achieve reasonably well balanced compromises of these properties and to explore whether and how one possibly could arrive at still better combinations. In a general and simiplified sense one can say that there are mainly three principles which have been useful in the past and should be good working hypotheses for future efforts:

a) Crystallization,
b) Crosslinking, and
c) The use of inflexible chain molecules.

Let us, therefore, estimate the value of each of these principles for the present purpose and, at the end, consider how *combinations of them* could be used to arrive at improved products.

The capacity to crystallize has long been known to be a very valuable property of linear, flexible macromolecules whenever one wants a good combination of thermal and mechanical properties. Even linear polyethylene, a completely non polar material with weak interchain bonding is rigid, relatively high melting (130 °C), strong, tough, abrasion resistantant and insoluble in anything at room temperature only because it possesses a *strong tendency to crystallize*, which means in this context, to form lamellae, bundles or domains of high lateral order. The same thing is true for isotactic polypropylene with a melting point of 170 °C and for isotactic polystyrene, which melts around 230 °C. If the macromolecules contain polar groups and are of regular architecture even better combinations of mechanical and thermal properties have been materialized such as in polyvinyl alcohol, polyvinylidene chloride, polyoxymethylene and many aliphatic polyesters and polyamides like polycaprolactam or 66 and 610 nylon.

In all these cases we have intrinsically flexible chain molecules of regular architecture which have a distinct tendency to form crystalline domains inside of which a systematic accumulation of the interchain forces rigidifies and reinforces the entire structure to such an extent that the system becomes hard, high softening and difficultly soluble.

It has also long been known that a combination of the favorable properties enumerated on page 8 can be obtained in an entirely different manner, namely by the *chemical crosslinking* of long flexible chain molecules. Rubber is a typical example. As one reduces the original segmental mobility of the individual chains by the establishment of localized but strong carbon—sulfur and sulfur—sulfur crosslinks the material becomes more rigid, higher softening and less soluble. If one continues to introduce more and more crosslinks, their average distances along the flexible chains decrease, the system is progressively stiffened and one finally winds up with hard rubber or Ebonite, a material which is rigid, has a high softening range and is completely insoluble and unswellable.

The effect of crosslinking depends on a number of factors:

a) The *length of the crosslinking element* is of importance because very *short* crosslinks such as direct bonds between the carbon atoms of two chains, methylene ($-CH_2-$) bridges or $-S-$, $-S-S-$, and $-S-\overset{\|}{S}$ bonds create stiffness and high softening sooner than *longer* crosslinks such as those provided by the use of diamines, diepoxides, diolefins, dialdehydes and diisocyanates. Apparently the relatively flexible chains of such crosslinks permit to maintain segmental mobility even if the tie points are relatively close together and build up three-dimensional networks of remarkable resilience, toughness and recovery power.

b) The *chemical nature* of the crosslinks is important for their resistance to elevated temperatures and to chemical reagents. Thus $-C-C-$

crosslinks are very resistant against both influences, sulfide (—S—), disulfide (—S—S—) and ester (—CO—O—) crosslinks are sensitive against heat and alcali, acetalic (—O—CH_2—O—) tie points are sensitive to acids and urethane type (—NH—CO—O—) bonds are cleaved at elevated temperatures. Depending upon the nature of the base poylmer there is a rather wide choice of crosslinking agents available which permit to produce three-dimensional networks with desired properties.

c) It should be added here that an effect similar to that of crosslinking can also be obtained by the incorporation of a *reinforcing filler* into a polymer. The word *reinforcing* refers to the fact that there is a very intimate contact between the filler and the chains of the polymer in molecular dimensions and that there exist strong adsorption forces which fix and immobilize the polymer chains at the surface of the filler particles.

Although, at the first glance, the effect of crosslinking appears to be very similar to that of crystallization, there are several important differences:

a) In a crystalline system the rigidity is the result of many, regularly spaced lateral bonds between the oriented chains; each of these bonds is weak and the ultimate effect comes from their *large number* and their regu-l arity. In a crosslinked system the bonds between the long flexible chains are *strictly localized*, each of them is *strong*; in their entirety they are *randomly* arranged in the system. As a result, crystallization is a *reversible* phenomenon, whereas crosslinking is *irreversible* and is the preferred technique for the production of thermosetting resins.

b) Crystallization is a *physical* effect which takes place at all temperatures and is strongly influenced by mechanical processes such as orientation and relaxation; crosslinking, on the other hand, is a *chemical* phenomenon which needs the presence of certain special reagents, is strongly accelerated by elevated temperatures, but not very much influenced by orientation or relaxation.

Many important products which are hard, infusible and insoluble are made with the aid of crosslinking such as all hard rubbers, urea-, melamine- and phenol formaldehyde, condensation products, polyesters which use glycerol, trimethylol propane or pentaerythritol as components and resins which are hardened by the grafting of styrene on a polyester backbone which contains aliphatic double bonds. While there are obvious and significant differences in the way in which crystallization viz. crosslinking act, it was very welcome to have *two different principles* to attain a desirable combination of valuable properties. Even more encouraging is the fact that there exists a *third independent principle* to arrive at the same result, namely the use of *stiff linear chain molecules*.

3. Inflexible Chain Molecules

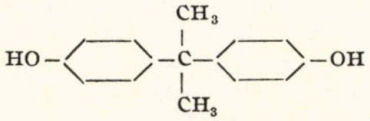
Crystallization and crosslinking produce stiffness, high softening and difficult solubility by the establishment of *firm lateral* connections between intrinsically *flexible chains*; one can, however, also obtain the same result

by incorporating the stiffness in the *individual* chains and constructing them in such a manner that their segmental motion is intrinsically restricted. One step in this direction is the introduction of bulky substituents into chains with flexible backbones. Polystyrene for instance is amorphous, has no crosslinks, but still is a hard, relatively high softening (90 °C) polymer. The absence of crystallinity results in complete transparency, the absence of crosslinking in reversible moldability and easy flow characteristics. Similar conditions prevail in the case of polymethyl methacrylate which is linear, amorphous, has intrinsically flexible backbone chains which, however, are stiffened by the two substituents (CH_3 and $COOCH_3$) at every other carbon atom and, as a result, is a hard, brilliantly transparent, relatively high softening (95 °C) thermoplastic polymer, which has found many useful and valuable applications. The only weakness of both materials is their low resistance against swelling and dissolution ; it seems that the bulky and eventually polar substituents are capable to produce favorable mechanical and thermal effects which are connected with the overall mobility and flexibility of the chain segments but cannot offer sufficient resistance to the penetration of the system by solvents or swelling agents, because this process is a strictly localized phenomenon and depends on the affinity of the substituents for the particular solvent molecules.

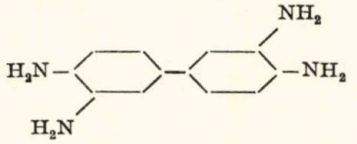
Similar effects are also produced if the bakbone chains themselves are rigid and if their substituents are so arranged that crystallization is prevented. Classical examples for such polymers are cellulose acetate and cellulose nitrate, where the glucosidic backbone chains possess a considerable *intrinsic stiffness* and the *irregularly* arranged acetyl- and nitrate groups of incompletely substituted specimens do *not permit* the formation of a crystalline order. In fact both materials are hard, transparent, high melting and amorphous *thermoplastic resins* which are widely and successfully applied since many years ; cellulose acetate is still rather sensitive to the action of solvents and swelling agents just like polystyrene and polymethylmethacrylate whereas cellulose nitrate only dissolves in a few selected systems.

Recently the principle of using intrinsically rigid chains has been studied in more detail and has found several new and interesting embodiments. Based on rigid monomeric units, such as

Bisphenol

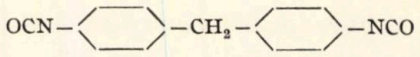


Tetraminodisphenyl

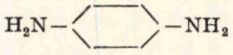


Terephthalic acid

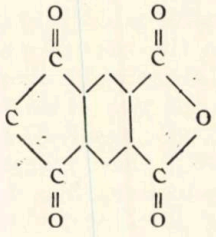
Methylene bis phenylisocyanate



Paraphenylene diamine



Pyromellitic anhydride



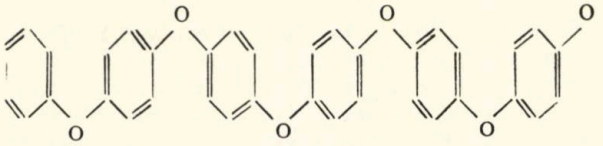
and others, a series of polymers have been synthesized which are substantially amorphous and uncrosslinked but represent very hard, high softening and solvent resistant materials. Earlier examples for this type are the polycarbonates and the linear epoxy resins which are both based on bisphenol; more recent representatives are polyphenylene oxides, polyphenylene sulfides, polyoxylylenes, polybenzimidazoles, polyimides, polyphenyl oxazoles and others, all of which exhibit unusually high resistance against softening, swelling and decomposition. In fact, some of these newer materials can stand temperatures up to 500 °C for long periods without softening and deterioration and are completely insoluble in all organic solvents up to 300 °C.

Other rigid molecules which are now being studied for possible application in the field of high temperature resistant materials are based on other aromatic chains such as polyphenylene

which cannot fold even at rather high temperatures because rotation about the carbon—carbon single bond between the para-combined phenylene rings can only lead to different angles between the planes of consecutive rings but not to a kink or bend in the main chain. In fact, representatives of this species are rigid, high melting, possess a pronounced tendency to crystallize and are highly insoluble.

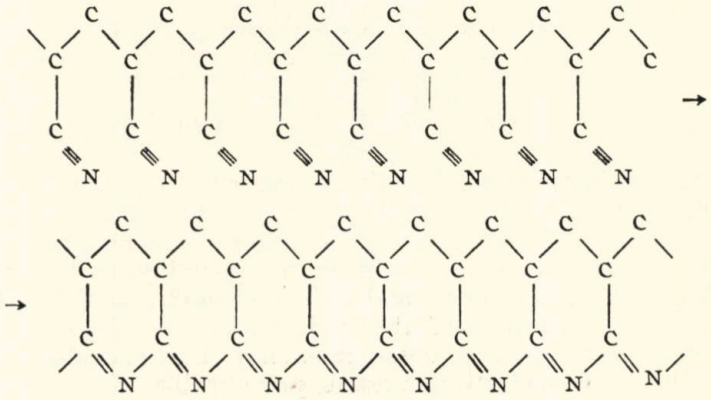
This combination of valuable properties of poly-para-phenylenes is now intensely investigated and several types with relatively high molecular weight have already been synthesized.

Para-polyphenylene oxide and polyphenylene sulfide are other cases which show the chain stiffening action of a para-phenylene unit:

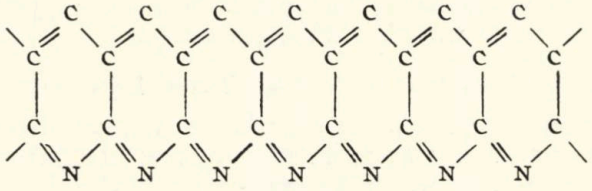


Rotation about the bonds between an ether oxygen atom and the adjacent carbon atoms of the rings does change the plane of the angle between two units and thus leads to bends and kinks in the chain, but the rotational freedom is noticeably inhibited by the presence of the aromatic rings on each side of the oxygen or sulfur atom. As a consequence, it has been found that chains of this type represent high melting, rigid and relatively insoluble materials.

Another interesting way to arrive at chains made up of condensed rings is the synthesis of so-called ladder polymers. The first case of such a structure was prepared by exposing polyacrylonitrile to elevated temperatures, which causes the formation of rows of fused six membered rings by an electron pair displacement:



which involves stiffening, insolubility and discoloration. Further heating leads to evolution of H_2 and to aromatization



whereby a black, completely infusible and insoluble material is obtained which, in its structure corresponds to a linear graphite in which one carbon atom of every ring has been replaced by nitrogen.

These examples show that there are many possibilities for the formation of long stiff chains and that, in all cases, the properties of the resulting materials confirm the expectations.

The existence of *three different* and *independent* ways to establish favorable compromises of valuable properties stimulates the attempt to explore *combinations* of these principles and to see whether they might lead to even better results. To get a convenient survey of such combinations, let us consider a triangle (Fig. 1) in which the three principles of crystallization (*A*), crosslinking (*B*), and chain stiffening (*C*) are represented by the three corners *A*, *B* and *C*.

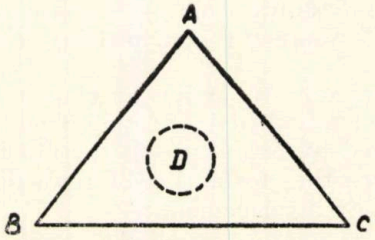


Fig. 1. — Illustration of three principles which influence polymer properties: *A* — represents the principle of crystallization, *B* — represents the principle of crosslinking, *C* — represents the principle of chain stiffening.

The corner *A* is populated by a large number of crystallizable, thermoplastic polymers with flexible chains which have proved to be particularly successful as fiber and film formers. Representative materials are polyethylene, polypropylene, polyoxymethylene, polyvinylalcohol, polyvinylchloride, polyvinylidene chloride and such polyamides as 6 and 66 nylon.

In the corner *B* are located the typical thermoset, highly crosslinked systems such as hard rubbers, urea-, melamine- and phenol-formaldehyde condensates, highly reticulated polyesters, polyepoxides and polyurethanes.

Finally corner *C* is representative for the amorphous, thermoplastic resins with relatively high rigidity and high softening range such as polystyrene, polymethylmethacrylate, ABS resins, polystyrene derivatives and more recently polycarbonates, linear polyepoxides, polyethers and polycondensation products with inflexible chains.

4. Combined Use of all Three Principles

One can now pose the question, whether a combination of *two* principles has helped to arrive at products with more attractive and valuable properties and is, hereby, led to the exploration of the *sides* of the triangle of Fig. 1.

In fact the line from *A* to *C* accomodates several interesting fiber and film formers. One of them is polyethylene glycol terephthalate (Terylene

or Dacron) in which the para-phenylenic units of the acid introduces enough chain stiffening to bring the melting point of this polymer up to about 260 °C which is as high as the melting point of 66 nylon although a polyester has *no lateral hydrogen bonding* available for the stiffening of its solid crystalline phase. Thus chain stiffening cooperates with crystallization to produce attractive properties without bringing either of these two principles to an extremely high value. Cellulose is another case in which excellent fiber and film forming properties are built up by a combination of chain stiffening and crystallinity; these two effects together produce a polymer which is extremely rigid, does not melt at all and is soluble only in a very small number of particularly potent liquid systems. The presence of substantially rigid chains has the favorable consequence that high tensile strength and high softening characteristics become already apparent at relatively low degrees of crystallinity which places cellulose somewhere in the middle of the line connecting *A* and *C*. Many of the recent spectacular improvements of cellulosic filaments are founded on a capitalization of the dual origin of its fiber forming potential. Another example for a beneficial combination of *A* and *C* is given by cellulose triacetate in which the capacity to crystallize superimposes several favorable properties on the normal cellulose acetate particularly insolubility in many organic liquids and heat settibility through additional crystallization.

On the side *A* — *B* are situated all those rubbers which are slightly or moderately crosslinked and crystallize on stretching progressively; examples are natural rubber, high cis polybutadiene and polyisoprene, Butyl rubber and Neoprene. Depending upon the degree of crosslinking, they are more or less close to *B*.

Until now we have only considered systems of *one component*, namely a specific polymer or copolymer; in the technology of elastomers it is, however, customary to produce stiffening and temperature resistance by the addition of a hard, finely divided *solid filler* such as carbon black, silica or alumina. This addition of a crystalline or pseudocrystalline reinforcing filler is a kind of crystallization of the system in the sense that the flexible chains of the original polymeric matrix are restricted in the segmental mobility by the presence of the very small and hard particles of the filler to the surface of which they are attached by strong adsorptive forces. Thus the presence of a reinforcing filler simulates and replaces crystallization and brings the system closer to point *A*.

The line from *C* to *B* has been populated with certain useful polymers in the attempt to increase rigidity, high softening and insolubility of stiff chain systems by additional crosslinking. Well known cases for the combination of these two principles are the raising of the heat distortion point of acrylic- and methacrylic polymers by the incorporation of allylmethacrylate or ethyleneglycol dimethacrylate and the ,,curing"of epoxy polymers which are based on such stiff chain elements as bisphenol and cyclic acetals of pentaerythritol. Additional attempts are now under way to improve

the properties of the more recent amorphous systems with intrinsically stiff chains by cautious crosslinking and to move with these materials also from point *C* somewhat in the direction of point. The principal reason for this approach is to improve for such systems the resistance against dissolution and swelling at elevated temperatures.

The advantageous combination of two principles poses the question whether or not a proper combination of *all three of them* could lead to still further improvements in property compromises. This is a field in which, at present, much exploratory work is done and in which already certain interesting results have been obtained. One successful application of all three principles is the aftertreatment of cotton with certain crosslinking agents or the spinning of rayon in the presence of such agents. Cellulose has rigid chains which can be brought to a moderate degree by the swelling of cotton or the appropriate spinning of rayon ; the result are fibers of satisfactory strength, elongation, hand and dyeing characteristics but of insufficient recovery power. The introduction of a cautiously controlled system of crosslinks with the aid of bifunctional reagents leaves all other desirable properties unchanged and improves substantially the recovery power and wrinkle resistance. Similarly promising results have been obtained with mildly reticulated amorphous stiff chain systems of the epoxy and urethane type in which crystallization has been replaced by a reinforcing filler.

The combinations of all three principles are situated somewhere in the interior of the triangle around *D* and one can expect that a thorough and systematic exploration of this area will lead to many new and interesting polymeric systems with properties superior to those which are at our disposal today.

Received the 23 I 1970

Polytechnic Institute of Brooklyn, USA

NOI POLIMERI — NOI UTILIZĂRI

(Rezumat)

Se face o trecere în revistă a domeniilor de utilizare a polimerilor şi a proprietăţilor lor în contextul acestor domenii (modul înalt de rigiditate, temperatura ridicată de topire sau înmuiere, alungire mare la rupere, rezistenţă bună la acţiunea solvenţilor şi a agenţilor de umflare, rezistenţă chimică etc.).

Combinarea unora din aceste proprietăţi se poate obţine prin considerarea a trei principii generale : cristalizarea, reticularea şi rigiditatea lanţurilor macromoleculare.

Se propune o schemă triunghiulară în care fiecare vîrf reprezintă unul din aceste principii, în interiorul triunghiului realizîndu-se combinarea lor în scopul obţinerii proprietăţilor enumerate mai sus.

Explicaţia figurii

Fig. 1. — Ilustrarea celor trei principii care influenţează proprietăţile polimerilor : *A* — principiul cristalizării, *B* — principiul reticulării, *C* — principiul rigidizării lanţurilor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 541.123.2; 54-92

ÜBER FÄLLUNGSPOLYKONDENSATION

VON

E. TURSKA

Man kann annehmen, dass die Polykondensation eine reversible Reaktion ist und als solche verläuft nicht zu Ende. Sie führt bis zu einem Gleichgewichtszustand, welcher durch Reaktionsbedingungen bestimmt wird. Auf Grund von Erwägungen von F l o r y und anderen Forscher kann festgestellt werden, dass der Polymerisationsgrad des Polykondensationsproduktes durch den Umwandlungsgrad der Reaktion bestimmt wird. Der höchste mögliche Umwandlungsgrad der Reaktion wird durch den Gleichgewichtszustand bestimmt. Dieser Fakt stellte die wesentlichste Schwierigkeit im Gewinnen der Produkte mit hohem Molekulargewicht im Polykondensationsprozess. Die allgemein gebrauchte Methode der Beseitigung dieser Schwierigkeit beruht auf der Gleichgewichtsverschiebung, indem die flüchtigen Nebenprodukte der Reaktion kontinuierlich beseitigt werden.

Wie es von Flory festgestellt und von anderen Verfasser bestätigt wurde, darunter auch durch unsere Forschungen, das unter solchen Bedingungen gewonnene Polykondensationspolymere hat eine Funktion der Molekulargewichtsverteilung, welche der wahrscheinlichsten Verteilung von Flory entspricht.

Die von uns vorgeschlagene Methode der Fällungspolykondensation soll erlauben ein Polymeres vom vorausgesetzten Molekulargewicht und von grösserer molekularer Homogenität zu gewinnen.

Folgende theoretische Annahmen dienten als Grundlage zur Ausarbeitung dieser Methode, schematisch sieht es wie folgt aus:

Die Reaktion der Polykondensation der bisfunktionellen Monomeren in gleichmolarer Menge genommen, kann durch Gleichung für reversible Reaktion dargestellt werden:

$$n(x\mathrm{R}_1x) + n(y\mathrm{R}_2y) = x\,(-\,\mathrm{R}_1 - Z - \mathrm{R}_2 -)_{n-1}\,y + (n-1)a,$$

wo: x und y entsprechend Funktionsgruppen der Monomeren darstellen, Z — eine neugebildete Gruppierung der Atome, die infolge der Reaktion der Funktionsgruppen entstanden ist, a — ein niedermolekulares, in der Regel flüchtiges Nebenprodukt ist.

Sich auf theoretische Erwägungen von Flory stützend, welche auf Unabhängigkeit der Reaktivität der Funktionsgruppen von der Kettenlänge mit der sie verbunden sind, hinweisen, kann man eine Gleichung darstellen,

welches das Prinzip der Massenwirkung ausdrückt, dabei bedient man sich nicht der Monomerenkonzentration sondern der Konzentration der Funktionsgruppen:

$$K = \frac{[Z]\,[a]}{[X]\,[Y]}.$$

Auf diese Weise bestimmter Gleichgewichtszustand definiert die Grösse des Molekulargewichts des Polykondensationsproduktes, welche zu gewinnen möglich ist. Die einzige Möglichkeit grössere Molekulargewichte zu gewinnen als die, welche durch das Gleichgewicht bestimmt werden, ist die durch die Störung dieses Gleichgewichtszustandes.

Alle bis jetzt angewandten Methoden stützen sich auf Gleichgewichtsverschiebung durch Verminderung $[a]$ auf dem Wege der Beseitigung des flüchtigen Nebenproduktes aus dem Reaktionsmedium.

Die von uns vorgeschlagene Methode beruht auf der Verschiebung des Gleichgewichtszustandes durch Verminderung des $[Z]$, exakter des Verhältnisses $[Z]/[X][Y]$.

Wenn solche Parameter wie Druck und Temperatur konstant bleiben, kann die Konzentration des Nebenproduktes $[a]$, welche durch seine Löslichkeit in vorgegebenen Bedingungen bestimmt wird, als konstant betrachtet werden. Variable sind nur $[Z]$, $[X]$ und $[Y]$. Wenn man frei genug eine Vereinfachung annimmt, dass Makromoleküle, die sich in der flüssigen Reaktionsmischung vorfinden, im Moment ihrer Ausfällung weder an der einfachen noch an der Gegenreaktion teilnehmen, so erscheint als einfachster Weg für Verminderung des Z die Ausfällung eines Teils des Polymeren durch entsprechend gewählte Bedingungen des Prozesses.

Jedes ausgefällte Makromolekül aus n-Meren gebildet enthält $n - 1$ Gruppen Z und 2 Funktionsgruppen. Da $n - 1$ durchschnittlich weit mehr grösser als 2 ist, so wird der Wert $[Z]/[X][Y]$ während des Ausfällungsprozesses vermindert und der Gleichgewichtszustand verschoben.

Wir bezeichneten den niedrigsten Polymerisationsgrad der Makromoleküle, welche unter gewählten Bedingungen ausgefällt werden, durch P_K. So vom Moment der Gleichgewichtsstörung übergeht das bisher Einphasen-System in Zweiphasen-System, welches aus füssiger und ausgefällter Phase besteht. In der ausgefällten Phase befinden sich alle Makromoleküle mit dem Polymerisationsgrad, der grösser als P_K und gleich P_K ist. Es gibt Gründe zur Annahme, dass in der ausgefällten Phase keine Reaktion verläuft, beziehungsweise mit so kleinen Geschwindigkeiten, dass man sie ausser Acht lassen kann. In der flüssigen Phase bleiben alle Makromoleküle mit einem niedrigeren als P_K Polymerisationsgrad. Im Gleichgewichtszustand entspricht die Funktion der Molekulargewichtsverteilung der wahrscheinlichsten Funktion von Flory und im Moment der Ausfällung der Makromoleküle mit einem grösseren Polymerisationsgrad als P_K bleibt die Verteilungsfunktion in der flüssigen Phase als Flory's Funktion mit abgesonderten höheren Fraktionen. Infolge der Gleichgewichtsstörung verläuft die Reak-

tion zwischen der Funktionsgruppen in der flüssigen Phase weiter. Es entstehen neue Makromoleküle, deren höchster Polymerisationsgrad jedoch den Wert $2(P_K - 1)$ nicht überschreiten kann. Selbstverständlich übergehen die neugebildeten Makromoleküle mit dem Polymerisationsgrad gleich P_K bis zum höchst möglichen Wert d.h. bis zum $2(P_K - 1)$ in die ausgefällte Phase. Dies vermindert weiter den Wert von $[Z]/[X][Y]$, bewirkt weiteren Reaktionsverlauf und weitere Ausfällung von gebildeten Makromolekülen. Auf diese Weise verläuft einmal initiierter Prozess spontan weiter und bewirkt den Übergang von einer immer grösser werdenden Menge der Polymerenmasse in die ausgefällte Phase, vermindernd zugleich den Gehalt des Polymeren in der flüssigen Phase, bis das Reaktionsprodukt praktisch gänzlich ausgefällt ist.

Wenn man annimmt, dass die reagierende Mischung, ausser dem Anfangsstadium, praktisch keinen Monomeren enthält, so soll sich der Reaktionsverlauf wie folgt gestalten.

Die flüssige Phase enthält ein Polymer mit der Verteilungsfunktion annähernd zu Flory's Funktion mit abgeschnittenen oberen Fraktionen vom P_K-Wert beginnend. Die in der flüssigen Phase enthaltende Polymerenmenge wird in der Funktion der Zeit immer kleiner, zielend auf Null.

Die ausgefällte Phase enthält Polymer mit einer Verteilungsfunktion, welche wahrscheinlich zu der G a u s s'schen Funktion annähernd ist und im Bereich von P_K bis $2(P_K - 1)$ enthalten ist; es wächst dabei die Polymerenmasse in dieser Phase in der Zeit-Funktion, auf den Wert zielend, welcher durch gesamte Masse des Polymeren bestimmt wird. Die summarische Masse des in beiden Phasen enthaltenden Polymeren bleibt selbstverständlich konstant. Es soll angenommen werden, dass die Verteilungsfunktion des aus beiden Phasen gewonnenen Produktes als Ergebnis der Superposition der beiden Funktionen, d.h. der wahrscheinlichsten und der Gauss'schen-Funktion ist.

Infolge der Änderung des Gewichtsanteiles des Polymeren in beiden Phasen während der Reaktionsdauer sollte das Maximum, welches der Gauss'schen Verteilung im Bereich P_k bis $2P_k$ entspricht, immer mehr deutlich gekennzeichnet werden, dagegen der flächere Teil der Kurve, welcher der Flory's Funktion entspricht, müsste immer tiefer liegen, bis zum gänzlichen Verschwinden.

Der P_K-Wert wurde von uns beliebig festgelegt, er hängt von den entsprechend gewählten Versuchsbedingungen ab. Je höher der festgelegte P_K-Wert ist, desto höher ist das Molekulargewicht des gewonnenen Produktes und desto breiter ist das Maximum auf der Kurve, da der Bereich P_K bis $2P_K$ desto grösseren Wert hat. In allen Fällen jedoch, vom Moment der Gleichgewichtsstörung entstehen keine Makromoleküle mit höherem DP als der doppelte von uns beliebig ausgewählte P_K-Wert.

Die hier dargestellten Erwägungen bezogen sich auf Polykondensation in der Lösung bei equimolarem Verhältnis der Monomeren. Ausfällung der oberen Fraktionen lässt sich leicht unter diesen Bedingungen durchführen und zwar durch Änderung solcher Parameter, wie Zusammensetzung

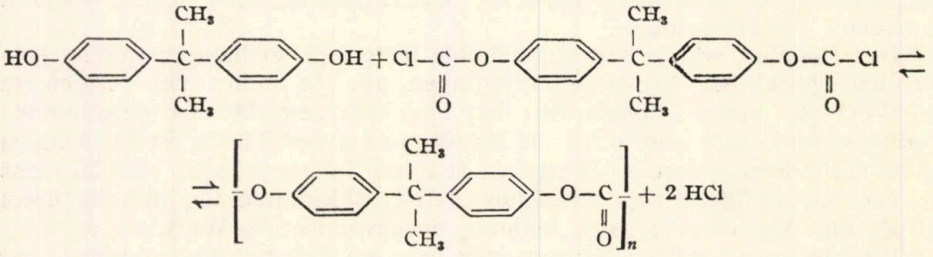
des Lösungsmittels, der Konzentration, der Temperatur. Es könnte scheinen, dass diese Methode nicht zur Polykondensation in der Schmelze angewendet werden kann. Es soll aber folgendes erörtert werden. Es ist allgemein bekannt, dass der Schmelzpunkt der Polymeren die Funktion des Molekulargewichts ist. Wenn man Schmelzpunkte der Polymerenfraktionen untersucht, erhält man eine steigende Kurve mit dem Steigen des Molekulargewichtes der Fraktionen, wobei die Unterschiede zwischen hohen und niedrigen Fraktionen bedeutend sind. Betrachten wir ein aus polydispersen Polymeren bestehendes System, bei der Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der niedrigen Fraktionen, aber unterhalb des Schmelzpunktes der hohen Fraktionen.

Es gibt gewisse Gründe zur Annahme, dass wenigstens für einige Polymeren das System von diesem Typus nicht homogen bleibt. Unter freier Annahme konnte man vermuten, dass unter bestimmten Temperaturbedingungen die höchsten Fraktionen des Polymeren in der Schmelze unlöslich sind und trotz einer hohen Viskosität des Systems eine zur Fällung saus der Lösung analoge Erscheinung vorkommt.

Wenn wir diese Erwägungen an das System anwenden, in dem die Reaktion der Polykondensation in der Schmelze verläuft, so lässt sich unter beschriebenen Temperaturbedingungen das Gleichgewicht in dem System nicht erreichen. Der Prozess müsste auf analoge Weise zu der oben beschriebenen Fällungskondensation verlaufen, d.h. mit ständigem Steigen des mittleren Molekulargewichts verbunden sein.

Die erste, einleitende Bestätigung unserer Erörterungen wurde in Zuammenarbeit mit Dr. G.I. T i m o f j e j e w a (Institut Elementoorganitzskich Sojedinjenji, Moskau) und mit Dr. A. D e m s, in dem von mir geleiteten Lehrstuhl auf Grund der Untersuchungen an der Polykondensation von Polyarylaten aus Bisphenol *A* und des Chloranhydrids der Isophthalsäure erhalten [1].

Zum Gegenstand weiterer Untersuchungen haben wir Polykarbonate das Monomere 2,2 bis *p*-hydroxyphenyl-Propan, Bisphenol *A* genannt, und seine bis-Chlorameisensäure gewählt [2]. Unter Anwendung dieser Monomeren verlief die Reaktion nach der folgenden Gleichung weiter



und das sich ausscheidende Nebenprodukt ist Chlorwasserstoff. Mit Rücksicht darauf, dass in den unternommenen Untersuchungen um möglich genaue Untersuchung des Mechanismus des besprochenen Prozesses ging,

haben wir für zweckmässig befunden zunächst das untersuchte System zum Gleichgewichtszustand zu bringen und dann erst durch Änderung entsprechender Parameter das Gleichgewicht zu stören und zwar durch Ausfällung eines Teils des Polymeren.

I. System: Lösungsmittel — Chlornaphthalen, Temperatur 220°C, Anfangskonzentration der Monomeren 0,5 Mol/l.

II. System: Lösungsmittel — Mischungen von Nitrobenzol — Dekalin, volumetrisch 1:1, Temperatur 120°C, Anfangskonzentration der Monomeren 0,25 Mol/l.

III. System — dasselbe wie das zweite System, zusätzlich stöchiometrische Menge des metallischen Magnesiums (nach Matzner).

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurden Kurven für Abhängigkeit des viskosimetrisch mittleren Molekulargewichts von der Zeit gezeichnet.

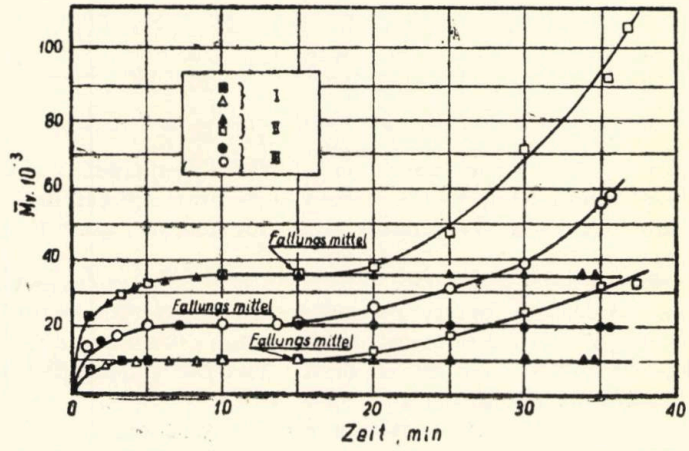


Abb. 1. — Abhängigkeit zwischen $\overline{M}_V$ und der Zeit für Systeme I, II, III ohne und mit Gleichgewichtsstörung infolge der Zugabe des Nichtlösers; ohne Gleichgewichtsstörung — gefüllte Punkte, mit Gleichgewichtsstörung — ungefüllte Punkte.

Wie auf Abb. 1 dargestellt ist, wird das Gleichgewicht in allen drei Fällen nach etwa 8 Stunden erreicht und es kommen keine weiteren Änderungen des Molekulargewichtes nach mehrstündiger Reaktion vor.

Es gibt viele Möglichkeiten der Parameteränderung, welche Ausfällung eines Teils des Polymeren herbeiführen. Wir haben die Zugabe des Fällungsmittels wegen der leichtesten Kontrolle gewählt.

Für das System I wurde *n*-Tetradekan, für das System II und III Dekalin als Fällungsmittel gewählt. Das Fällungsmittel wurde im Zeitpunkt, wie das auf der Kurve mit dem Zeiger vermerkt ist, zugegeben.

Nach der Zugabe des Fällungsmittels wurde eine Trübung der bisher klaren Lösung beobachtet; sie wurde durch teilweise Ausfällung des Polymeren verursacht.

Der Prozess wurde, unter weiterem energischen Rühren unter unveränderten Reaktionsbedingungen weitergeführt, die Proben wurden in bestimmten Zeitabschnitten von beiden Phasen zugleich entnommen.

Abb. 1 stellt Kurven für Abhängigkeit des viskosimetrisch mittleren Molekulargewichtes von der Zeit dar für Prozessführung unter Gleichgewichtsstörung durch Ausfällung eines Teils des Polymeren.

Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, erfolgt in diesen Fällen eine deutliche und kontinuierliche Erhöhung des Molekulargewichtes während der ganzen Zeit der Reaktionsführung.

Auf diese Weise wurden Molekulargewichte aus dem Gleichgewichtszustand nach 36 Stunden wie folgt erhalten:

$$\overline{M}_{V_1} = 19\,800, \quad \overline{M}_{V_2} = 10\,600, \quad \overline{M}_{V_3} = 34\,000;$$

für den Ausfällungsprozess nach derselben Zeit entsprechend:

$$\overline{M}_{V_1} = 57\,200, \quad \overline{M}_{V_2} = 33\,100, \quad \overline{M}_{V_3} = 100\,500.$$

Die beobachteten experimentellen Daten bestätigen die Erörteyung hinsichtlich der Möglichkeit der Gleichgewichtsstörung auf dem Wege der Ausfällung eines Teils des Polymeren dadurch den weiteren Reaktionsverlauf veranlassend.

Weitere Erörterungen bezogen sich auf die Möglichkeit der Gewinnung, anhand dieser Methode, des vorausgesetzten mittleren Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von dem angewandtem P_K wie auch auf Gewinnung der Molekulargewichtsverteilung in dem erhaltenen Produkt, mit einem deutlichen Maximum im Bereich P_K bis $2P_K$.

Um im vorgegebenen System das P_K beliebig regulieren zu können, zunächst die Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels und dem Wert von P_K d.h. dem niedrigsten Polymerisationsgrad der unlöslichen Makromoleküle unter vorgegebenen Bedingungen bezeichnet werden.

Die Zusammensetzung des Lösungsmittels kann durch Grösse γ charakterisiert werden, welche den volumetrischen Bruchteil des Fällungsmittels bezeichnet:

$$\gamma = \frac{V}{v + V}.$$

Es wurden Abhängigkeiten des P_K won γ für alle drei untersuchten Systeme auf Grund der ausgeführten Experimente bestimmt. Abb. 2 stellt beispielsweise so eine Abhängigkeit für das System I dar.

Auf Grund dieser bestimmten Abhängigkeiten konnte die Gleichgewichtsstörung durch Zugabe entsprechender Menge des Fällungsmittels und durch Ausfällung der Makromoleküle mit beliebigem Wert des P_K

beginnend, ausgeführt werden. Auf Abb. 1 betragen diese P_K - Werte entsprechend: a) für das System I, $P_K = 214$, b) für das System II, $P_K = 102$, c) für das System III, $P_K = 296$.

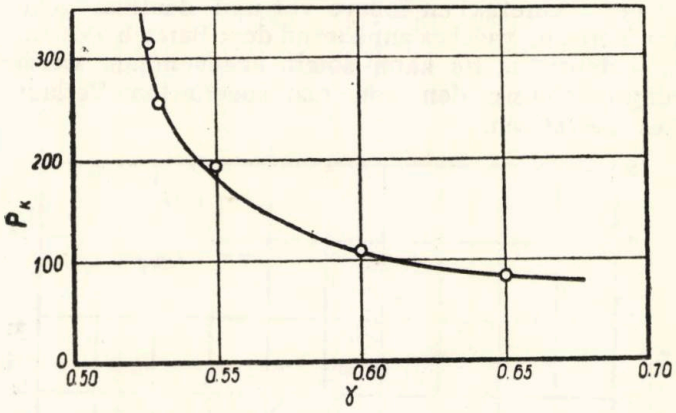


Abb. 2. — Abhängigkeit zwischen P_K und γ für das System I.

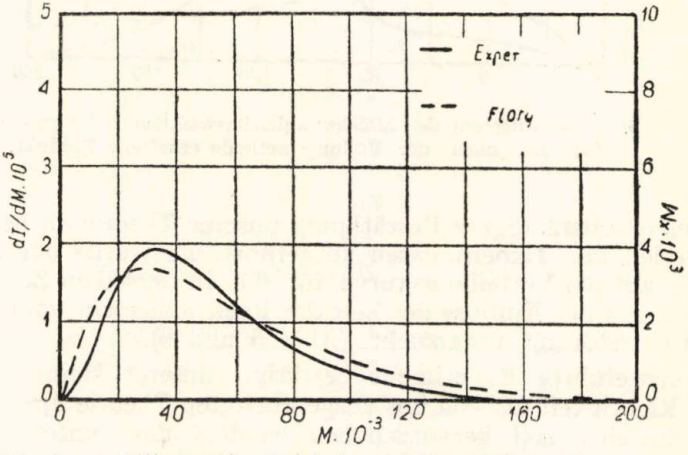


Abb. 3. — Differentiale Molekulargewichtsverteilungs-Kurve für Produkte im Gleichgewichtszustand.

Um unserer Erwägungen in Bezug auf die Funktion der Molekulargewichtsverteilung der Polymeren, welche nach der Ausfällungsmethode erhalten wurden, zu prüfen, wurden die in allen drei Systemen erhaltenen Proben nach bestimmter Reaktionszeit fraktioniert.

Die Fraktionierungsergebnisse und die entsprechenden theoretischen Kurven von Flory stellen Abb. 3 und 4, dar. Die unterbrochenen Linien

auf diesen Abbildungen bestimmen Kurven, welche der Verteilung von Flory entsprechen, die gezogenen Linien stellen experimentell erhaltene Verteilungen dar.

Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, kommen sehr scharfe Abweichungen von der theoretischen Kurve vor und deutlich gekennzeichnetes Maximum im Bereich, welches annähernd dem Bereich des entsprechenden P_K bis $2P_K$ entspricht. Es kann somit angenommen werden, dass die Fraktionierungsergebnisse den von uns sugerierten Verlauf des Ausfällungsprozesses bestätigen.

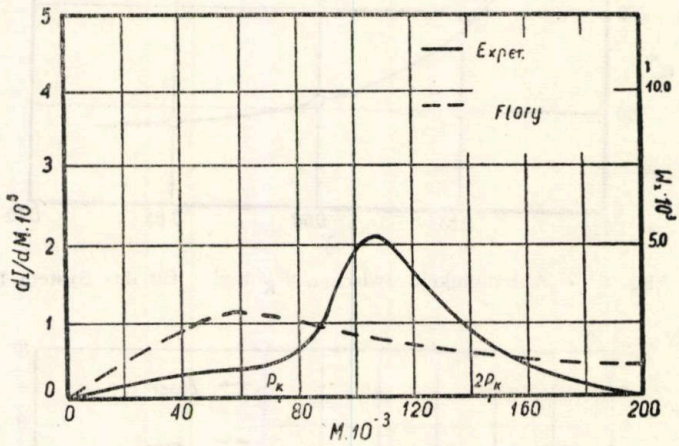


Abb. 4. — Differentiale Molekulargleichgewichtsverteilungskurve für das nach der Fällungsmethode erhaltene Produkt.

Um eine vollständigere Bestätigung unserer Theorie zu haben wurden weitere Serien von Experimenten ausgeführt. Es wurde der Einfluss des Wertes P_K auf die Verteilungskurve für die in derselben Zeit entnommenen Proben und der Einfluss der Zeit der Reaktionsdauer vom Moment der Gleichgewichtsstörung untersucht (Abb. 5 und 6).

Das ausgeführte Experiment bestätigt, unserer Meinung nach, eindeutig die Richtigkeit der von uns ausgearbeiteten Theorie über den Prozessverlauf. Zugleich soll hervorgehoben werden, dass unter entsprechend gewählten experimentellen Bedingungen, d.h. bei entsprechender Menge des zugegebenen Nichtlösers, ein Produkt vom im voraus verlangten mittleren Molekulargewicht erhalten werden kann.

Die nächste Serie von Experimenten hatte zum Zweck den Einfluss der Dauer der Reaktionszeit vom Moment der Gleichgewichtsstörung, auf die Funktionsverteilung und auf das mittlere Molekulargewicht sowie auf molekulare Homogenität des Produktes zu klären.

Auf Grund von allen diesen Ergebnissen kann man annehmen, dass die hier vorgeführte Serie von Experimenten auch gänzlich die Richtigkeit

unserer theoretischen Erwägungen bestätigt. Das von uns erhaltene experimentelle Material lässt feststellen, dass die Methode der Fällungspolykondensation in Bezug auf Prozesse, welche in der Lösung geführt werden, un-

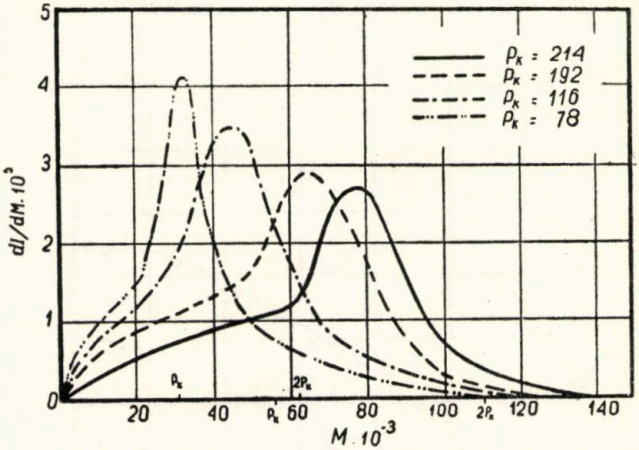


Abb. 5. — Differentiale Molekulargewichtsverteilungskurven für verschiedene P_K.

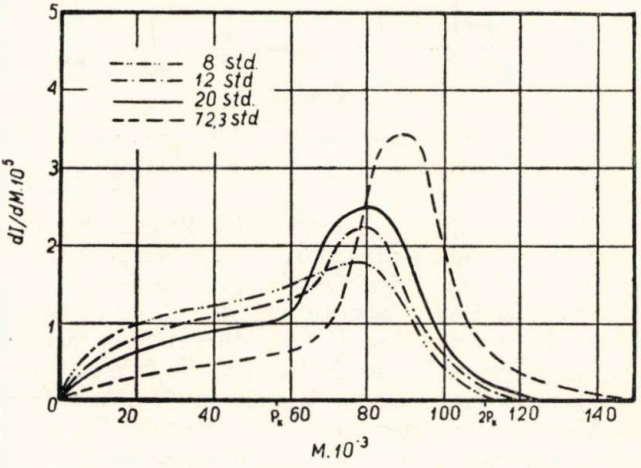


Abb. 6. — Differentiale Molekulargewichtsverteilungskurven für verschiedene Zeiten der Führung des Fällungsprozesses.

sere theoretischen Annahmen bestätigen. Diese Methode gestattet das Produkt vom vorausgesetzten Molekularmittelgewicht und von hoher, vorausgesetzter molekularer Homogenität zu gewinnen.

Es blieben noch experimentelle Fakte zu erläutern, welche dafür sprechen, dass eine Möglichkeit analoger Erscheinungen im Prozess der Polykondensation in der Schmelze ohne Lösungsmittel existiert.

Auf Grund der von uns ausgeführten Experimente stellten wir folgendes fest[1]).

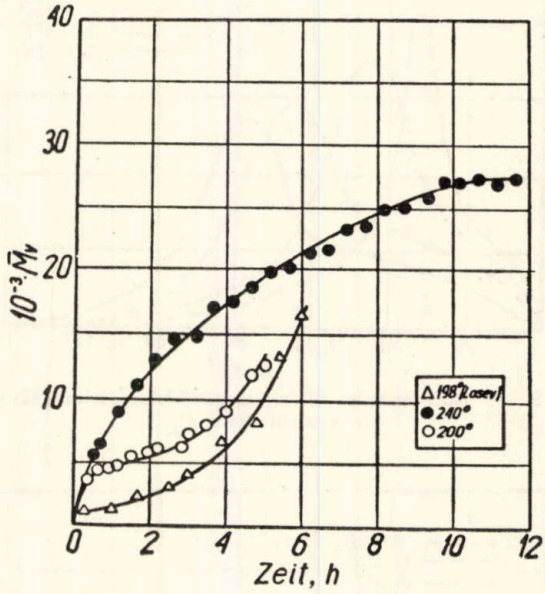


Abb. 7. — Abhängigkeit zwischen $\overline{M}_V$ und der Zeit für die in der Schmelze geführte Polykondensation.

In Abhängigkeit von der Temperatur der Prozessführung ändert sich der Charakter der kinetischen Kurve. Und so für Temperaturen unter 230 °C haben die Kurven die Gestalt, die wir als charakteristisch für den Ausfällungsprozess betimmt haben. Dagegen bei der Temperatur von 240 °C und höher ist die Gestalt der kinetischen Kurven von dieser Art, wie sie für Polykondensationsprozesse üblich ist, d.h. sie führt zu dem Gleichgewichtszustand und zur Festsetzung des Wertes des Molekulargewichts, unabhängig von der Verlängerung der Zeit des Prozesses. Es wurde auch festgestellt, dass die Temperatur von 240 °C über dem Schmelzpunkt der höchsten Fraktionen der Polykarbonate liegt, dabei lag der untersuchte Temperaturbereich der Schmelzpunkte für verschiedene Fraktionen von 210° bis 228 °C.

Die Abb. 7 stellt die experimentellen Ergebnisse, welche L o s i e w [3] und wir, für verschiedene Temperaturen erhalten haben.

[1]) Die Experimente waren von Dr. A. W r ó b e l durchgeführt.

Wie es daraus zu ersehen ist, lassen sich die erhaltenen experimentellen Daten durch den Ausfällungprozess erklären; eine andere Erklärung ist sonst schwierig zu finden.

Um eine Bestätigung des suggerierten Mechanismus des Prozesses zu haben, führten wir Fraktionierungen von Produkten aus (Abb. 8). Diese Ergebnisse scheinen auch den suggerierten Mechanismus zu bestätigen.

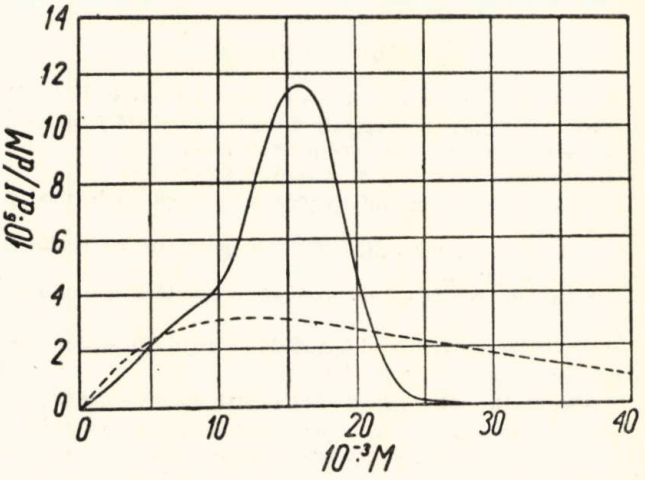


Abb. 8. — Differentiale Molekulargewichtsverteilungskurven für das bei Temperatur 200°C erhaltene Produkt; kontinuierliche Kurve — experimentelle Kurve, unterbrochene Kurve — theoretische Kurve nach Flory.

Die hier vorgeführten, einleitenden experimentellen Daten erlauben anzunehmen, dass Polykondensation aus der Schmelze auch nach dem Mechanismus der Ausfällungspolykondensation verlaufen kann. Annahme dieses Mechanismus bedarf weiterer eingehender Untersuchungen; dies gibt jedoch Erklärung für viele scheinbare Inkongruenzen der Polykondensationsprozesse.

Eingegangen am 1. IV 1970

Technische Hochschule, Lodz,
Institut für Physikalische Chemie,
Polen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Коршак В. В., Турска Е., Тимофеева Г. А., Демс А., Полимеры, 1967, **12**, стр. 163.
2. Turska E., Dems A., J. Polym. Sci., Part C, 1968, **22**, p. 407.
3. Лосьев И. П., Смирнова О. В., Смурова Е. В., Высомокол. соед,, 1963, **5**, стр. 57.

ASUPRA POLICONDENSĂRII PRIN PRECIPITARE

(Rezumat)

Se compară metoda de policondensare în topitură cu policondensarea prin precipitare. Se furnizează date experimentale care permit autorilor să presupună că policondensarea în topitură are loc de asemenea după mecanismul policondensării prin precipitare. Acceptarea acestui mecanism necesită încă cercetări aprofundate: însă acest mecanism oferă explicaţii pentru multe incongruenţe aparente ale procesului de policondensare.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Dependenţa dintre $\bar{M}_V$ şi timp pentru sistemele I, II, III cu şi fără perturbarea echilibrului. ca urmare a adăugării nonsolventului; fără perturbarea echilibrului —puncte pline, cu perturbarea echilibrului—puncte goale.

Fig. 2. — Dependenţa dintre P_K şi γ pentru sistemul I.

Fig. 3. — Curba de repartiţie diferenţială a greutăţii moleculare pentru produse în stare de echilibru.

Fig. 4. — Curba de repartiţie diferenţială a greutăţii moleculare pentru produsul obţinut după metoda precipitării.

Fig. 5. — Curbele de repartiţie diferenţială a greutăţii moleculare, pentru diferite valori ale lui P_K.

Fig. 6. — Curbele de repartiţie diferenţială a greutăţii moleculare pentru diferite durate de conducere a procesului de precipitare.

Fig. 7. — Dependenţa dintre $\bar{M}_V$ şi timp pentru policondensarea condusă în topitură.

Fig. 8. — Curbele diferenţiale de repartiţie a greutăţii moleculare, pentru produsul obţinut la 200°C; curba continuă — rezultate experimentale, curba întreruptă — rezultate teoretice (după Flory).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 541.12; 547.533; 547.26

DIE KINETIK DER REAKTION ZWISCHEN BENZYLIDENBROMID UND NATRIUMMETHYLAT

VON

I. G. MURGULESCU und CORNELIA POTMISCHIL

Mitglied der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien

1. Einführung

Die Reaktion zwischen Benzylidenbromid (α, α- Dibromtoluol) und alkalischen Alkoholaten wurde bisher von kinetischem Standpunkte aus noch nicht studiert. Es gibt nur einige, die Reaktion des Benzylidenbromids mit Wasser und Äthanol betreffende Erwähnungen [1].

Die Kinetik der Reaktion zwischen Benzylidenbromid und den alkalischen Alkoholaten stellt nicht nur ein interessantes System von Folgereaktionen 2. Ordnung dar, sondern kann auch zu wichtigen Folgerungen über den Reaktivitätsunterschied zwischen Benzylidenbromid und dem entsprechenden Monohalogenderivat (Benzylbromid), dessen Reaktion mit den alkalischen Alkoholaten neulich den Gegenstand eines kinetischen Studiums bildete [2], führen. Diese Überlegungen gaben den Anlass zur vorliegenden Untersuchung der Reaktion des Benzylidenbromids mit Natriummethylat.

2. Theoretische Ergebnisse

Das zwischen Benzylidenbromid und Natriummethylat stattfindende Reaktionssystem kann durch folgende chemische Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\text{(I)} \qquad C_6H_5CHBr_2 + CH_3ONa \xrightarrow{k_1} C_6H_5CHBr{-}OCH_3 + NaBr,$$

$$\text{(II)} \qquad C_6H_5CHBr{-}OCH_3 + CH_3ONa \xrightarrow{k_2} C_6H_5CH(OCH_3)_2 + NaBr,$$

wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse, (I) und (II), sind.

Da die obigen Reaktionen in Methanol ausgeführt werden, finden gleichzeitig die Alkoholyse-Prozesse statt:

$$(I') \qquad C_6H_5CHBr_2 + CH_3OH \xrightarrow{k_1'} C_6H_5CHBr{-}OCH_3 + HBr,$$

$$(II') \qquad C_6H_5CHBr{-}OCH_3 + CH_3OH \xrightarrow{k_2'} C_6H_5CH(OCH_3)_2 + HBr,$$

deren Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch viel kleiner als die der Reaktionen (I) und (II) und sind, bei den angewandten Versuchstemperaturen (85°...95°C), praktisch nicht wahrzunehmen. Die Reaktionen (I') und (II') können also vernachlässigt werden, wodurch das kinetische System auf die Folgereaktionen (I) und (II) vereinfacht wird. Unter diesen Bedingungen können ohne weiteres folgende kinetische Gleichungen geschrieben werden:

$$(1) \quad -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)[b-(x+y)] - \frac{d[b-(x+y)]}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt}$$

$$k_1(a-x)[b-(x+y)] + k_2(x-y)[b-(x+y)] =$$

$$(2) \qquad = k_1[b-(x+y)]\left\{a - \left[\left(1-\frac{k_2}{k_1}\right)x + \frac{k_2}{k_1}y\right]\right\},$$

wo a und b die Anfangskonzentrationen der Reaktanten (Benzylidenbromid, Natriummethylat), x—die Konzentrationsverminderung des ersten Reaktanten und y — die Konzentrationsverminderung des Zwischenproduktes $C_6H_5CHBr{-}OCH_3$ bedeuten. So wird ein System von Differentialgleichungen erhalten, das gelöst werden kann [3]. Die Verwertung der mathematischen Lösungen setzt aber die Möglichkeit der analytischen Bestimmung der Konzentrationen zweier Reaktanten voraus. Im vorliegenden Fall kann diese Voraussetzung praktisch nicht erfüllt werden; es kann nur die Konzentration des Natriummethylats genau verfolgt werden.

Um die Konstanten k_1 und k_2 — die das System vom kinetischem Standpunkte aus charakterisieren — doch auszuwerten, kann zu einem auf folgenden Überlegungen beruhenden Verfahren gegriffen werden.

Da das Verhältnis k_2/k_1 von der Einheit nicht merklich verschieden ist, gilt:

$$1 - \frac{k_2}{k_1} \sim 0.$$

Ferner, wird die Konzentrationsverminderung y, für kleine Werte von t, eine unendlich kleine Grösse gegenüber x und kann daher vernachlässigt werden. Es kann also für die ersten Momente nach der Auslösung des Reaktionsystems geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} \sim k_1 a(b - x), \text{ wenn } t \to 0.$$

Durch Integrieren folgt:

$$k_1 \sim \frac{2{,}303}{at} \log \frac{b}{b-x}. \tag{3}$$

Die Konzentration des Natriummethylats nach einigen kurzen Zeitabständen verfolgend (ein leicht zugängliches analytisches Unternehmen), können mit Hilfe der Gleichung (3) einige annähernde Werte der Geschwindigkeitskonstante k_1 ermittelt werden. Um deren realen Wert zu erhalten trägt man die Werte des Ausdruckes $\frac{2{,}303}{at} \log \frac{b}{b-x}$ gegen die Zeit in ein rechtwinkliges Koordinatensystem auf und führt eine graphische Extrapolation bis zu $t = 0$ aus, wenn die Gleichung (3) vollkommen gültig wird. Der extrapolierte Betrag stellt den realen Wert der kinetischen Konstanten k_1 dar.

Weniger sicher ist die Auswertung der Konstanten k_2.

Das Verfahren wird erleichtert wenn die Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner die Bedingung $b = 2a$ erfüllen. In diesem Fall, nach fast vollständigem Ablaufen der Reaktion (I), wenn die Reaktion (II) zu überwiegen beginnt, werden die Konzentrationen der Reaktanten untereinander gleich und annähernd gleich a. Man wählt als Zeitursprung einen Moment für den der Ausdruck:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}, \tag{4}$$

eine fast lineare Zeitfunktion wird. Unter diesen Bedingungen erhält man eine Folge von angenäherten Werten der kinetischen Konstanten k_2, die durch den Ausdruck

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right), \tag{5}$$

ausgerechnet, wo x die Konzentrationsverminderung vom neuen Anfangsmoment beginnend ist. Die aus der Gleichung (5) abgeleiteten Werte der Geschwindigkeitskonstante k_2 sind desto richtiger je mehr man sich dem Ende der Reaktion (II) nähert, wenn die Beteiligung der Reaktion (I) völlig vernachlässigbar wird. Es ist daher notwendig die Folge der aus der Gleichung (5) berechneten Konstanten k_2 bis auf $t = \infty$ zu extrapolieren, um deren wirklichen Wert zu erhalten.

Für das kinetische Studium der Folgereaktionen (I) und (II) bewies sich dieses Annäherungsverfahren als vollkommen anwendbar.

3. Beschreibung der Versuche

Das verwendete Benzylidenbromid wurde selbst dargestellt [4].

Der zur Darstellung des Natriummethylats verwendete Alkohol wurde sorgfältig entwässert, so dass sein Wassergehalt (Karl Fischer) nicht 0,02% übertraf.

4. Ergebnisse

Das Verhältnis $a:b$ der Konzentrationen der Reaktionspartner war bei sämtlichen Versuchen dasselbe und gleich 1:2. Die Konzentrationen a des Benzylidenbromids wurden von 0,269 bis 0,400 Mol. l^{-1} variiert.

In der Tabelle 1 werden beispielweise die Ergebnisse einer Messung zur Bestimmung der kinetischen Konstante k_1 angegeben. Die Werte des Ausdruckes (3) sinken mit der Zeit.

In der Abb. 1 ist das entsprechende Extrapolationsverfahren zur Bestimmung des realen Wertes der Geschwindigkeitskonstanten k_1 wiedergegeben. Auf diese Weise wird, für 90°C, der Wert $k_1=0{,}320$ 1.

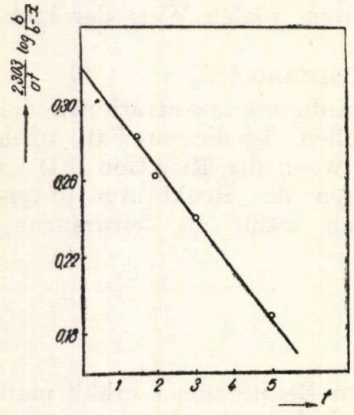


Abb. 1. — Die Abhängigkeit des Ausdruckes $\frac{2{,}303}{at}\log\frac{b}{b-x}$ von der Zeit.

Tabelle 1

$T=90°C$

t Minuten	a l.$^{-1}$ Mol.	$\frac{2{,}303}{at}\log\frac{b}{b-x}$ l. Mol.$^{-1}$ Min.$^{-1}$
1,5	0,246	0,284
2,0	0,231	0,264
3,0	0,216	0,242
5,0	0,240	0,191

Mol^{-1}. Min.$^{-1}$ erhalten. Die Werte der Konstanten k_1, für die drei verwendeten Arbeitstemperaturen, sind in der Tabelle 3 angegeben.

Die Tabelle 2 zeigt, als Beispiel, die Ergebnisse zweier zur Bestimmung der Konstanten k_2 paralell ausgeführter Messungen. Nach etwa 15 Minuten beginnt die Reaktion (II) zu überwiegen. Dieser Moment wird der Zeitursprung dieser letzteren Reaktion. Die graphische Auftragung der Ergebnisse ist in der Abb. 2 wiedergegeben. Für nicht allzugrosse Werte der Zeit t ist der Ausdruck (4) von t fast linear abhängig. Durch Extrapolation auf $1/t=0$ ($t=\infty$) erhält man den Wert $k_2=0{,}291$. Die für den anderen Versuchstemperaturen erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3

angegeben, Dieselbe Tabelle enthält auch die preexponentialen Konstanten A_1 und A_2 sowie die für den beiden Reaktionen (I) und (II) charakteristischen Aktivationsenergien E_1 und E_2 aus der Arrhenius'schen Gleichung:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}.$$

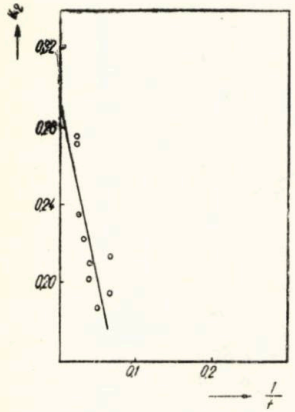


Abb. 2. — Graphische Extrapolation zur Ermittelung des realen Wertes der Geschwindigkeitskonstante k_2.

Tabelle 2

a=0,22...0,28 1.$^{-1}$ Mol.; T = 90°C

t Minuten	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$ 1. Mol.$^{-1}$	
5	0,855	—
15	3,213	2,925
25	5,055	5,259
30	6,697	6,691
35	8,266	—
45	12,408	12,282
60	17,310	—

Die Aktivationsenergien und die preexponentialen Konstanten wurden, wie in der Abb. 3 gezeigt wird, graphisch ermittelt.

Tabelle 3

T °C	k_1 1. Mol.$^{-1}$ Min.$^{-1}$	k_2 1. Mol.$^{-1}$ Min.$^{-1}$	log A_1	log A_2	E_1 cal. Mol.$^{-1}$	E_2 cal. Mol.$^{-1}$
85	0,189	0,180	14,836	13,600		
90	0,320	0,291	14,850	13,611	25 490	23 500
95	0,502	0,440	14,838	13,599		

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, sind die Werte der beiden Konstanten k_1 und k_2 nicht sehr verschieden. Ihr Verhältnis bleibt, bei den drei Versuchstemperaturen, fast unverändert (1,05; 1,09 und bzw. 1,14), dem zufolge sind die Werte der Aktivationsenergien E_1 und E_2 ähnlich.

Wie aus den oben angeführten Angaben hervorgeht, sind die Konstanten k_1 und k_2 nur wenig verschieden: ihr Verhältnis übertrifft kaum die Einheit. Deshalb verlaufen die Reaktionen (I) und (II) schon kurz nach Reaktionsbeginn und fast bis ans Ende nebeneinander. Unter diesen Umständen sind die Konstanten nur durch Extrapolation zugänglich, wie es weiter oben getan wurde.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind viel kleiner als die der Reaktion des Benzylbromids mit Natriummethylat [2]. Die Anhäufung

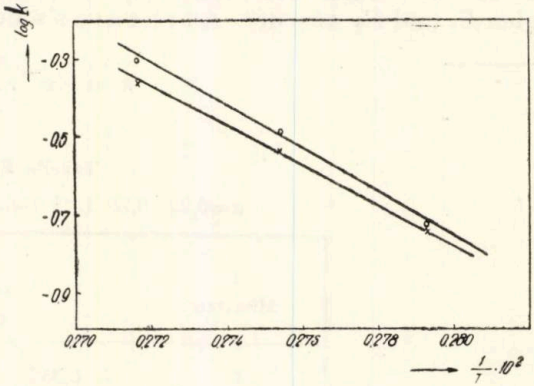


Abb. 3. — Die Auftragung des $\log k$ für die Folgereaktionen (I) (—o—o—) und (II) (—×—×—),

der Halogenatome am Kohlenstoffatom ist auch in diesem Falle von der Verminderung der Reaktivität des Halogens begleitet — eine nicht selten begegnete Erscheinung.

Eingegangen am 12. V 1970

Institut für Physikalische Chemie,
Akademie der Sozialistischen
Republik Rumänien,
Bukarest

LITERATURVERZEICHNIS

1. Curtius Th., Quedenfeldt E., J. prakt. Chem., 1898, **58**, S. 369.
2. Murgulescu I. G., Oancea D., Rev. Roum. Chim., 1970, **15**, p. 299.
3. Skrabal A., *Homogenkinetik.* Dresden u. Leipzig, 1941, S. 199.
4. Jungers J. C,. Sayus L., *L'analyse cinétique de la transformation chimique.* Paris, 1967, p. 413.
5. Jungers J. C. et al., *Cinétique chimique appliquée.* Paris, 1957, p. 171.
6. Benson S. W., *The Foundations of Chemical Kinetics.* New York — Toronto — London, 1960, p. 42.
7. Potmischil C., Potmischil F., noch unveröffentlichte Ergebnisse.

CINETICA REACȚIEI DINTRE BROMURA DE BENZILIDEN ȘI METILATUL DE SODIU

(Rezumat)

Se caracterizează din punct de vedere cinetic reacția dintre bromura de benziliden și metilatul de sodiu. Pentru reacțiile succesive (I) și (II) se determină constantele de viteză (k_1 și k_2) și energiile de activare (E_1 și E_2). Se compară reactivitățile bromurii de benziliden cu cele ale bromurii de benzil.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Dependența expresiei $\frac{2{,}303}{at} \log \frac{b}{b-x}$ funcție de timp.

Fig. 2. — Extrapolarea grafică pentru determinarea valorii reale ale constantei de viteză k.

Fig. 3. — Graficul lui $\log k$ pentru reacțiile succesive (I) (—o—o—) și (II) (—×—×—).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 541.11; 54-145.1

EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ACETIC ACID

BY

RODICA VÎLCU and ELENA LUCINESCU

1. Introduction

The aqueous solutions of acetic acid contain various types of associates made conspicuous by the well known structural methods [1] ... [5]. The proportion of the cyclic and linear dimers of the acetic acid, present in the system, and of the various associates with water, due to hydrogen bridge bonds, is dependent on the value of the physico-chemical parameters of the system [6].

The complete characterization of the aqueous solutions of acetic acid requires, in addition to establishing the nature of the associates, the knowledge of the intermolecular forces, responsible for the non-ideality of the system. The various intermolecular forces acting in the pure component associates as well as in the mixed associates have not been formulated up to now, though their intensity can be estimated, quantitatively, by an overall measure, represented by the excess thermodynamic functions of the system, a measure of its non-ideality.

The excess thermodynamic functions of the acetic acid solutions were determined by means of vapour pressure measurements. But, even with non-polar solvents, certain difficulties arised, as a result of the acid association in the vapour phase. For the binary mixtures of the acetic with the *n*-paraffinic hydrocarbons, the works of Zieborak and Brzostowski [7] are representative. The aqueous solutions of acetic acid had been also frequently studied by measurements of vapour pressures. Significant as to the peculiarities of this system are the results obtained by Wrewski [8], Fredenhagen and Liebster [9], Giacalone [10], Campbell [11], etc. A monography of this domain was presented by Arich and Tagliavini [12].

The analysis of the excess function values, derived from vapour pressure measurements with the help of the thermal coefficient of the excess free enthalpy, leads to deviations from the actual values of these functions, that could be obtained more accurately from calorimetric data.

The calorimetric technique allows the direct measurement of the enthalpy of mixing, as well as a more accurate calculations of the excess free enthalpy and of the excess entropy. The thermal effects accompanying the mixing of the acetic acid with the organic solvents, were determined by Woycicka [13], Campbell and Gieskes [14], [15], both in binary and in ternary systems.

As concerns the aqueous solutions of acetic acid, the existing informations on the thermal effect of the component mixing are both very old and very scarce. Pickering's [16] studies are concerned with the calorimetry of diluted solutions at 18.6°C; Faucon [17] presents the thermal effects of the acetic acid mixture with water at 7°C, on the whole

domain of concentrations; while the data lately obtained by Campbell and coworkers [11], [14], [15], at the standard temperature, allowed to compute the excess functions, from the mixing enthalpies and from vapour pressures, by means of type Redlich and Kister [18] equations.

2. Theoretical Considerations

In this paper, a more complete calorimetric study of the system is presented, at a few temperatures, so chosen for the working temperature not to interfere with the composition of the solutions by fortuitous losses of components during the evaporation. From the enthalpy of mixing H^M, determined at various temperatures, the excess free enthalpy G^E and the excess entropy S were deduced.

On the basis of the well known thermodynamic equations, the correlation between these quantities is given by the following expressions

$$\left[\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H^E}{T^2} \tag{1}$$

and

$$TS^E = H^E - G^E, \tag{2}$$

or after integrating equation (1) within temperatures T_1 and T_2:

$$\frac{G^E}{T} = \frac{G^E_r}{T} - \int_{T_r}^{T} \frac{H^E}{T^2}\,\mathrm{d}T, \tag{3}$$

where G^E_r denotes the excess free enthalpy of reference [11], deduced from data on the liquid—vapour isothermal equilibrium at 25°C. As the most adequate reference system, is considered, for the above mentioned case, an ideal solution of acetic acid consisting of monomer molecules.

We adopted this choice, the purpose of which was to annul the enthalpy of mixing in the ideal system $H^{M\text{id}}$, because it allows to identify the excess quantity H^E with the mixing quantity H^M from the non-ideal system, which is directly accessible to measurements. In this way, the excess free enthalpy shall be computed from the heat of mixing experimentally obtained, as there results from equation (3), where H^E is substituted by H^M. The chosen reference is a hypothetical state, since it is well known that the dimerization appears in both the liquid and the vapour phases. Actually, however, the approximation introduced by attributing the ideal character to the reference system is rather small. The corrections for the vapour deviation from ideality, materialized in the value of the second virial coefficient are negligible at this low pressure in regard to the values of the computed functions and G^E_{ref} is expressed as a function of the partial pressure of the acetic acid monomers.

In view of integrating equation (3), the enthalpy of mixing was expressed by a Redlich-Kister equation:

$$H^M = x(1-x)[a + b(2x-1) + c(2x-1)^2 + d(2x-1)^3], \tag{4}$$

where x denotes the molar fraction of the acetic acid, while a, b, c and d are the characteristic parameters of the system, dependent on the temperature. These quantities were determined, by the method of the least squares, from the experimental data, obtained within the temperature interval considered for the calorimetric determinations.

Apparatus. The thermal effect of mixing were measured in an adiabatic calorimeter, the construction and characteristics of which were described in a previous paper [19]. The constant of the apparatus was electrically determined.

Reagents. Recrystalised acetic acid p.a. from Merck-Darmstadt.

3. Experimental Data

The calorimetric measurements were effected under the atmospheric pressure, at the following temperatures: 17.4°, 25.4° and 34.2°C. The acetic acid solutions were obtained by successively mixing the components of the system; by concentrating them in acetic acid for the molar fraction domain $x_{acid} < 0.4$, with an addition of water for the domain of the more concentrate solutions ($x_{acid} > 0.4$). The thermal effects recorded in the processes of successive mixing are perfectly reproductible, and can equally be found when mixing directly the quantities of components, corresponding to a certain molar fraction.

The enthalpies of mixing, accompanying the solution formation of various compositions, were computed from calorimetrically obtained data, by applying an equation of the following form:

$$H_r^M = \left\{ \frac{(H^M)_{r-1}}{(n_2)_{r-1}} [(n_2)_{r-1} - x] + C_r \theta_r \right\} \frac{1}{(n_1)_r + [(n_2)_{r-1} - x + y]}, \tag{5}$$

where: H^M denotes the heat of mixing of n_2 moles from component 2 and n_1 moles of component 1, r — the number of the determination, n_1 — the number of moles of component 1, $(n_2)_{r-1} - x + y = (n_2)_r$ — the number of moles of component 2, x — the concentration diminution of component 2, [moles], y — the concentration increase of component 2, [moles], C — the heat capacity of the system, θ — the temperature variation recorded during the mixing.

The use of this relation is justified by the chosen working method. In the first determination ($r = 1$), the thermal effect $(H^M)_1$ was estimated by measuring the temperature variation θ, recorded during the direct mixture of n_1 moles of the first component with n_2 moles of the second component. The following determinations ($r = 2, 3, \ldots$) were made by withdrawing a volume from the mixture and by substituting to it an equal

volume of component 2. In order to avoid the evaporation phenomenon of the liquids likely to intervene in the period of temperature stabilization, a small dead space was kept above the liquid in the calorimeter. Reproductibility of the data in several series of subsequent determinations shows but trifling losses of liquid, fact also confirmed by weighing the solutions after the experimentation.

The heat capacities of the mixtures, determined by us, correspond satisfactorily with the values published by Neumann [20]; for some of the solutions, we made use, in the thermal effect calculations, of the heat capacities given by this author.

The results of the measurements obtained by means of equation (5), were expressed as a function of composition and temperature (through the agency of constants *a*, *b*, *c* and *d*), with the help of equation (4). The empiric constants values, determined by the method of the least squares, are given in Table 1.

Table 1

Values of constants a, b, c, d

Temperature °C	*a*	*b*	*c*	*d*
17.4	271.011	143.695	−51.911	433.870
25.4	315.740	152.870	−28.417	434.109
34.2	355.980	206.244	18.959	363.044

Table 2

Heats of Mixing for the Acetic Acid—Water, at Different Temperatures

x_{acid}	$t = 17.4$ °C		x_{acid}	$t = 25.4$ °C		x_{acid}	$t = 34.2$ °C	
	H^M [cal/mol]			H^M [cal/mol]			H^M [cal/mol]	
	experim.	calculated		experim.	calculated		experim.	calculated
0.042	−12.6	− 9.5	0.04	− 8.72	− 7.17	0.041	− 5.1	− 3.83
0.059	−13.6	−10.7	0.05	− 9.06	− 7.69	0.06	−	− 3.44
0.085	−12.0	−10.2	0.06	− 9.10	− 7.70	0.085	− 1.34	− 0.713
0.129	− 4.6	− 5.77	0.085	− 6.59	− 6.13	0.129	+ 7.95	+ 7.20
0.155	+ 2.0	+ 0.6	0.129	+ 1.5	+ 1.05	0.173	+19.21	+18.3
0.211	+16.5	+14.57	0.170	+12.16	+10.96	0.292	+51.52	+51.14
0.287	+34.85	+34.14	0.277	+41.85	+40.68	0.364	+66.69	+68.0
0.401	+55.4	+56.9	0.342	+55.68	+56.45	0.468	+85.55	+85.33
0.514	+66.9	+68.6	0.401	+64.57	+67.49	0.59	+96.57	+95.59
0.614	+74.28	+72.57	0.475	+76.61	+76.8	0.676	+97.35	+97.82
0.629	+73.81	+73.00	0.537	+83.4	+81.2	0.700	−	+97.58
0.700	+74.3	+73.06	0.616	+85.6	+83.99	0.814	+84.53	+86.20
0.735	+74.58	+72.51	0.651	+85.4	+84.35	0.900	+64.27	+64.66
0.821	+65.01	+67.16	0.712	+83.0	+83.7	0.950	−	+45.55
0.895	+50.61	+51.74	0.847	+66.5	+70.8			
0.950	−	+34.03	0.905	+56.7	+57.78			

The enthalpies of mixing represented as a function of the composition are marked, for each temperature on a S-shape curve (Fig. 1).

The values of the molar heats of mixing for the system acetic acid—water appear in Table 2 for the various working temperatures.

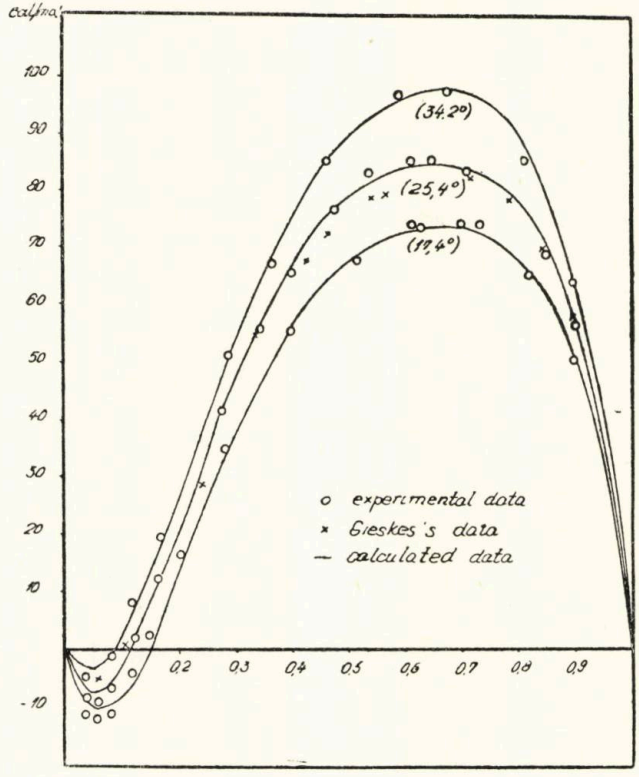


Fig. 1. — Heats of mixing for the acetic acid—water system.

The results obtained in the vicinity of the standard temperature are comparable with the values found by Campbell and Gieskes [14]. The largest differencies appear in the domain of the negative values where, however, the measurements of the above mentioned authors are reduced to a single point, whereas our data rather numerous, allow to plat the negative branche of the curve. The two series of results, both marked on the lateral branches, agree nearly perfectly. In the concentration domain $0.45 < x_{acid} < 0.71$, the zone within which the maximum of parabole $H^M - x$ is located, the differences between our data and the comparative ones go up to about 5%. Even between our data, observed and computed,

the largest differences are to be found in the domain of the extreme values of the heats of mixing and these correspond all to the lowest temperature, namely 17 °C.

For calculating the excess free enthalpy according to equation (3), in the temperature domain going from 17° to 35 °C, we transformed equation (4) by introducing the constants in Table 1, thus obtaining $H^M = H^M(T, x)$ in the form:

$$\begin{aligned} H^M = x(1-x)[&(-0.11977 \times 10^4 + 0.050577 \times 10^2 T) + \\ &+ (2.517988 \times 10^4 - 1.7123 \times 10^2 T + 0.29276\, T^2)(2x-1) + \\ &+ (-1.171032 \times 10^4 - 0.8278 \times 10^2 T + 0.14558\, T^2)(2x-1)^2 + \\ &+ (4.192555 \times 10^4 + 2.877929 \times 10^2 T - 0.48873\, T^2)(2x-1)^3]. \end{aligned} \tag{6}$$

The reference value of the excess free enthalpy G_r^E was taken from the results of the liquid—vapour equilibrium at 25 °C [11] and rendered by an equation in the following form

$$G_r^E = G_{298}^E = x_1 x_2 [768 + 472(x_1 - x_2) - 158(x_1 - x_2)^2 - 1\,060(x_1 - x_2)^3], \tag{7}$$

where x_1 and x_2 denote the molar fractions of acetic acid and water.

Taking into account the expressions established by equations (6) and (7) for the quantities contained in equation (3), the free enthalpy of excess, at a temperature T, is expressed by this equation in the form

$$\frac{G^E}{T} = \frac{G_{298}^E}{298} - x(1-x)\left[M\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) + N \ln \frac{T}{298} + P(T - 298)\right]. \tag{8}$$

Coefficients M, N and P represent the abbreviated symbols of some functions dependent on the molar fraction x of the acetic acid, and restrict the coefficients, contained in equation (6), as follows:

$$\begin{cases} M = p + p'(2x-1) + p''(2x-1)^2 + p'''(2x-1)^3, \\ N = q + q'(2x-1) + q''(2x-1)^2 + q'''(2x-1)^3, \\ P = s + s'(2x-1) + s''(2x-1)^2 + s'''(2x-1)^3, \end{cases} \tag{9}$$

where: p, p', p'' and p''' denote the free terms contained in coefficients a, b, c and d; q, q', q'' and q''' — the coefficients of variable T from a, b, c and d; s, s', s'' and s''' — the coefficients of T^2 from a, b, c and d.

The representation of the other excess functions (Fig. 2) in regard to the composition, leads to curves the form of which are even more asymmetric than the dependence H^M-composition given in Fig. 1. The forms of the functions H^M, G^E and TS^E in regard to the composition, show the complexity of the interactions in the acetic acid—water system, in which there are multiple possibilities of bonds between molecules through hydrogen bridges.

The existing molecular species: cyclic dimers, open dimers, hydrated open dimers, monomers, mono- and dihydrated monomers, hydrated acid radical, are dependent on the proportion of the components and are influenced by the temperature variation.

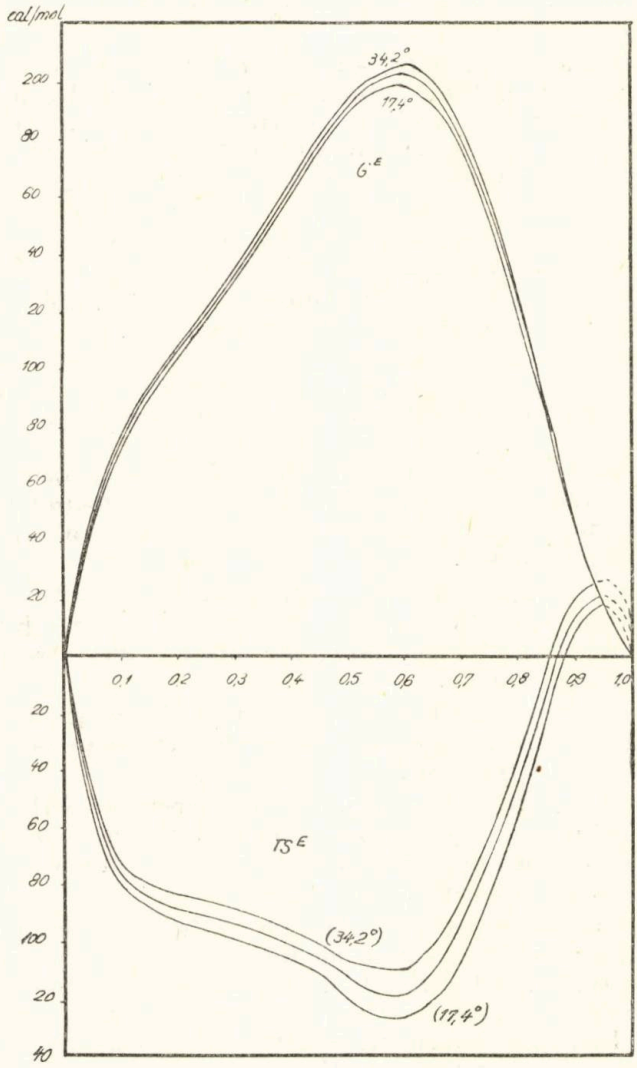


Fig. 2. — Excess thermodynamic functions for the acetic acid — water systems.

4. Discussion

In discussing on the acetic acid—water system, the most characteristic of the excess functions are H^E, which contains the resultant effect of all the interactions intervening in the formation of these mixtures, and S^E, which correlates with the particle organization in the system or with its disorder state, so reflecting the formation of new bonds or the breaking of existing bonds.

In the non-aqueous systems, where the bonds due to hydrogen are less complicated such as the solutions of acetic acid and chloroform, the excess quantities present a nearly symmetrical behaviour. The same symmetrical variation of the excess enthalpy is to be found in the mixture of the acid with *n*-paraffin hydrocarbons [13], where the specific bonds are excluded.

In the aqueous systems however the curves, corresponding to the heats of mixing, frequently assume a S-form, for several non-electrolytes, alcohols [21], [22], cetones [22], [23], dioxane [22], etc. This form is more or less conspicuous, according to the temperature.

From our curves for H^E, it is easy see that the formation of the mixtures deficient in acid is accompanied by a liberation of heat, while the formation of those concentrated in acid is accompanied by an absorption of heat.

The sign change of thermal effect takes place for a molar fraction of nearly 0.1 ; since the minimum in the exothermic domain is at $x_{acid} \cong$ $\cong 0.06$, while the maximum in the endothermic domain is at $x_{acid}=0.6...0.7$, the latter is more flattened.

The increase tendency of the endothermal effects with the increase of the temperature is as obvious as the increase of the exothermic effects with the decrease of the temperature ; the latter is also accompanied by an expansion of this domain.

As to the TS^E, its variation as function of the concentration is irregular, though it remains negative up to the neighbourhood of $x=0.9$, where it present a positive curl.

The negative values of the entropy is in agreement with the volume construction [11] appearing in the formation of acetic acid—water mixtures and reflecting beside the apparition of a more potent interaction than that between their pure components.

The interpretation of these functions, on the basis of the intimate changes taking place at the composition modification, is intricate since, even in their most simplified interpretation, they are the resultants of antagonistic contributions. For instance, when a mixture is formed, some hydrogen bonds are endothermally broken, while other new bonds are exothermally formed ; H^M is the difference between these two effects, the values of which are very large (comparable with the effects of some reactions, such as the neutralization).

Along the whole domain of the compositions, the relative value and even the sources of such contributions vary very largely, so that the interpretation of the mixing effects for the two composition domains requires different considerations and so there appears to be two distinct problems.

The endothermic effects, obtained by adding water to the acid, may lead to an immediate explanation in the sense that in the case of the acid abundent mixtures, the processes of bond breaking are prevailing in regard to the creation of new bonds. This idea was also taken into consideration by Campbell [11] (on the basis of the explanation given by J o e r g e s and N i k u r a d s e [24]), who admitted that the energy of the acid dissociation is at any rate higher than the energy requires for breaking the water association and that, on the other hand, the number of mixed associates is certainly smaller than the total number of the dissociated molecules. But, since this endothermic zone appears to possess high values (with a maximum of about 100 cal/mol) even for systems such as acetone—water or dioxane—water [22], where only the water is polymerized, we may deduce that on no account the significant part in the determination of the excess functions is plaged by the depolymerization of the non-aqueous components in the concentrated solutions. This effect could eventually be attributed to changes in the water structure. The positive values of the entropy for $x > 0.9$ would correspond not to the formation of stronger bands acid—water, but more likely to a loss of order introduced by the water. This could moreover account for the approximation, made in a previous paper [6], that in a solution of 98% acid one can take exclusively into consideration the dimer—monomer equilibrium (by neglecting the water presence). The positive contribution to S^E could also be due to the converting of the cyclic dimers into open ones who would grow with the dilution. Only the existence of these two species in the more concentrated solutions ($x > 0.6$) is admitted by M y s č e n k o and P o n o m a r e v a [25]. According to these authors, the contribution of the hydrates would make itself felt in less concentrated solutions, $x < 0.6$. The fact that, at solutions higher than $x = 0.6$ the endothermic effects diminish could be explained by the prevalent presence of hydrated forms whose exothermic contribution is conspicuous. The increase of the endothermic effects with the increase of the temperature is to be anticipated, if one takes into account that as a result of the temperature increase, the balance between the effects of a structure constitution and the breaking of the intercomponent bonds, accompanied by disorder effects, is liable to incline in favour of the latter effect. Therefore, the increase of the mixing heat with the temperature should correspond to an increase of the entropy, i. e. the very thing to be observed in our representation.

In the domain of the small concentrations, obtained by adding acid to water, the thermal effects are completely reversed. The conclusion should be interpreted on the basis that it is the matter of a prevalent aqueous region and the depolymerization of the acid should be com-

plete and followed either by the formation of the hydrated structures or by the ionic dissociation, in case of a high dilution.

If, for its dissociation, the dimer absorbs 13.8 kcal/mol and each monomer, in forming the dihydrate, liberates 12.4 kcal/mol [26], the final result will be, anyway, exothermic. Besides, in case of very diluted solutions ($x < 0.002$), when the acid dissociation appears too, even though the acid radical is likely to give hydrogen bonds wich the water.

Haggis [27] deduced from dielectric properties, that the coordination number for $-COO^-$ is 6 and that the strength of the bond with the water is 22 kcal/mol.

The variations of the excess free enthalpy, in the considered temperature interval, are detectable within the zone of the maximum and, even there, the differences between the values obtained at various temperatures are quite small. This behaviour is very similar to that appearing in ethanol—water system [21] in the 25°...50°C interval.

Received the 6 III 1970

University of Bucharest,
Department of Thermodynamic Chemistry
and Electrochemistry

REFERENCES

1. Traynard Ph., Bull. Soc. Chim. France, 1947, p. 316.
2. Martin D., Proc. Chem. Soc., 1961, p. 73.
3. Fénéant S. E., Mem. Serv. Chim. État. Paris, 1952, **37**, p. 297; C.r., Ac. Sci. Paris, 1952, **235**, p. 240.
4. Cucuruzeanu I., St. şi cerc. fizică, Acad. R.P.R., 1958, **9**, p. 269.
5. Campbell A. N., Gieskes J. M. T. M., Can. J. Chem., 1964, **42**, p. 1379.
6. Vîlcu R., Lucinescu E., Rev. Roum. Chimie, 1969, **14**, p. 283.
7. Zieborak K., Brzostowski W., Bull. Acad. Pol. Sci., Série sci. chim., géol. et géogr., 1958, **VI**, *3*, p. 169.
8. Vrevski M. S., Myscenko K. P., Muromtzev B. A., Z. phys. Chem., 1928, **133**, S. 362.
9. Fredenhagen K., Liebster H., Z. phys. Chem., 1932, **A 162**, S. 449.
10. Giacalone A., Accascina F., Garnesi G., Gazz. chim. Ital., 1942, **72**, p. 109.
11. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Gieskes J. M. T. M., Can. J. Chem., 1963, **41**, p. 407.
12. Arich G., Tagliavini G., Ric. Sci., 1958, **28**, p. 2493.
13. Woycicka M., Pure and Appl. Chem., 1961, **2**, p. 147.
14. Campbell A. C., Gieskes J. M. T. M., Can. J. Chem., 1965, **43**, p. 1004.
15. Gieskes J. M. T. M., Can. J. Chem., 1965, **43**, p. 2448.
16. Pickering S. U., J. Chem. Soc., 1895, **67**, p. 664.
17. Faucon M. A., Ann. Chim. Phys., 1915, **17**, p. 70.
18. Redlich O., Kister A. T., Ind. Eng. Chem., 1948, **30**, p. 342.
19. Vîlcu R., Stanciu F., An. Univ. Bucureşti, Chimie, 1963, **32**, p. 87.
20. Neumann M. B., Z. phys. Chem., 1932, **A 158**, S. 258.
21. Franks F., Ives D. J. G., Quart. Rev., 1966, **20**, p. 1.
22. Belousov V. P., Communication at the first International Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, Aug. 31—Sept. 4, 1969.

23. Белоусов В. П., Соколов Е. П., ВЛУ, сер. физ. хим., 1966, **21**, *3*, стр. 90.
24. Joerges M., Nikuradse A., Z. Naturforsch. 1950, **5 a**, S. 259.
25. Мищенко К. П., Пономорева А., Тр. сов. по термодинамики, 27—30 янв. 1958, М., стр. 246.
26. Taylor S. A., Diss. Abstracts, 1966, (8), **26**, p. 4276.
27. Haggis G. H., J. Chem. Phys., 1952, **20**, p. 1465.

FUNCȚII TERMODINAMICE DE EXCES ÎN SOLUȚII APOASE DE ACID ACETIC

(Rezumat)

Din datele calorimetrice obținute pentru căldurile de amestecare, s-au calculat funcțiile termodinamice de exces, entalpie liberă de exces și entropie de exces, la temperaturile de: 17,4°, 25,4° și 34,5°C, pentru soluțiile apoase de acid acetic, formulîndu-se analitic dependențele $H^M = H^M\ (T,\ x_{acid})$ și $G^E = G^E\ (T,\ x_{acid})$. Rezultatele termodinamice obținute servesc la interpretarea structurii complexe a sistemului și reprezintă o măsură globală a interacțiunilor moleculare.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Căldurile de amestecare pentru sistemele acid acetic—apă.
Fig. 2. — Funcțiile termodinamice de exces pentru sistemele acid acetic—apă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 541.183.26

DYNAMIC PULSE TECHNIQUE FOR STUDYING ADSORPTION*)

BY

JOHN TURKEVICH and YOSHIO ONO

Adsorption of gases has been used extensively to characterize the extent of surface of solids, their porosity and their chemical nature. The classical experimental method of studying adsorption is in a gas handling system with a burette to measure gas volumes and a vessel with the solid connected to a manometer to measure the pressure developed as result of introduction of gas to the solid. At a given temperature of the vessel containing the solid adsorbent, the pressure vs volume of the gas is measured for a non-adsorbed gas (such as helium) and for the gas of interest. The difference in volume at each pressure corresponds to the amount of gas adsorbed at that pressure. The results obtained are usually presented as an isotherm. Detailed examination of this isotherm permits the determination of the surface area and the porosity of the physically adsorbed gases. Furthermore the number of sites for chemisorption of gases can be distinguished from those which chemically react with the surface.

Dynamic pulse techniques offer a new and rapid technique for the study of gas—solid interactions and of characterizing the nature of the surface. A carrier gas such as helium is passed through a flowmeter F (Fig. 1), a trap T_1 containing a molecular sieve cooled to liquid nitrogen temperature and used to purify the helium, a thermal condutivity cell C_1. It is then passed through the porous adsorbent contained in a tube that can be heated A. The helium stream can be passed in one of three lines. The line *1* which passes directly into the second thermoconductivity cell C_2. Another line *2* passes through two traps T_1 and T_2 which can be cooled to two different temperatures to condense pulses which are introduced in the system at septum P. A third line leads to a gas chromatographic column which analyzes the pulse in case there is any decomposition. The advantages of this system are manifold applicability, speed of carrying out the adsorption work. In the first place

*) This work has been supported by the U. S. Atomic Energy Commission.

the pretreatment of the substance to desorb adsorbed gases can ben carried out in a systematic way. In the usual static adsorption technique, the sample is evacuated for a certain amount of time, overnight, using a vacuum pump and keeping the material at as high a temperature as possible to produce a „clean surface" in the adsorbent. There is no indication in this method of evacuation and heating whether the process is complete or even effective. A complicating feature is the presence of a pressure differential between the powder adsorbent, its pores and the vacuum pump much

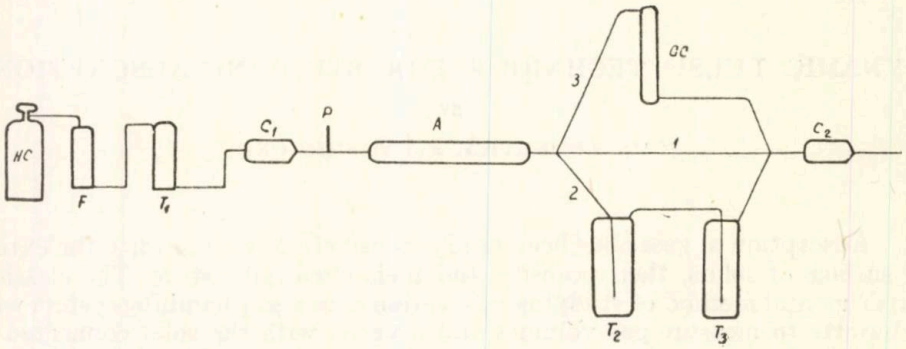


Fig. 1

further down the vacuum line. When the pores in the adsorbent are small, thorough cleaning of the surface from adsorbed gases becomes impossible. In the dynamic technique, helium (in some cases hydrogen) is passed through a trap containing molecular sieves at liquid nitrogen to remove impurities and then through the first thermal conductivity cell C_1 and then through the adsorbent A and via line *2* through the two traps which are cooled in dry ice-acetone and then through another trap emersed in liquid nitrogen, and finally through the thermal conductivity cell C_2. The temperature of the adsorbent chamber is controlled at a certain value and whatever gases are present in the pores or on the surface are scavanged out by the helium stream to be condensed in the two traps — water in the first, carbon dioxide or ammonia in the second. The helium stream produces a dynamic flow of the adsorbed gases through the adsorbent bed avoiding gas locks due to low pressure gradients as found in the static system. After several hours flow of helium through the system, the coolants are removed from the trap and the signal of the gas evaporating in a short time from the trap is recorded. The signal will be sharp and as little as 1 μg of water, ammonia and possibly carbon dioxide can be detected. The treatment can be continued at the same temperature until it is established that no more vapors are desorbed from the surface. The temperature of the adsorbent is raised to the new value and the amount of adsorbed material is again determined. This techique is analogous to thermogravimetric analysis but has

the advantage of better gas flushing of the adsorbent and a possibility of analyzing the desorbed products. It has been used successfully to study the dehydration of the sodium zeolite and the dehydration and decomposition of the ammonium zeolite [1].

The dynamic pulse technique can be used to study the adsorption and pore shape of adsorbents. If the adsorbent is treated by the procedure outlined above, and the surface is cleaned, pulses of the desired gas can be introduced into the system at the septum P and the helium stream passed via line 1 into the thermal conductivity cell C_2. The delay time can be used as a measure of adsorption and its temperature variation.

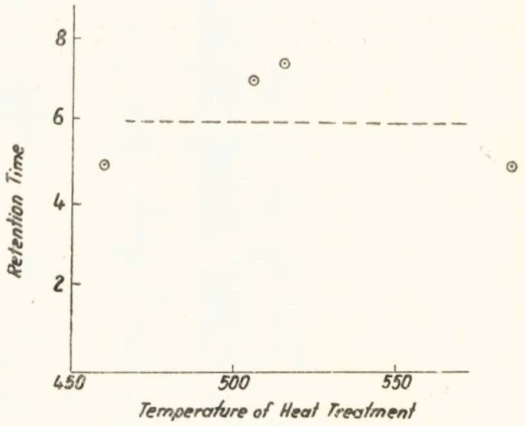


Fig. 2

The particular case we wish to report is the use of cumene and 2,3 dimethyl butane adsorption to study the change in the surface characteristics of the ammonium Y zeolite. We have previously reported that the catalytic activity of the material for the cracking of cumene and 2,3 dimethyl butane decreases markedly when the material is heat treated over 500°C. This may occur for two reasons. The heat treatment may destroy the catalyst sites while retaining the pore structure. On the other hand, the heat treatment may destroy the pore structure. If the latter be the case, the surface area will be reduced and the adsorptive capacity will be decreased. This was determined by measuring the retention volumes of cumene and 2,3 dimethyl butane using gas chromatographic techniques. The catalyst sample was kept overnight in a stream of helium at the temperature of the test, a pulse of hydrocarbon was injected into the stream and the time of the appearance of the pulse in the detector was taken as the retention time. The temperature for cumene studies was 210°C, the weight of the catalyst was 150 mg and the helium flow rate was 30 ml/min. The results as shown in Fig. 2 indicate a slight *increase* in the retention

time after the catalyst has been heated to 500° ... 515°C but the retention time was the same at 450°C and 500°C indicating that no large surface changes had taken place.

In the experiment with 2,3 dimethyl butane, the weight of the molecular sieve was 650 mg, the flow rate of helium was 43 ml/min and the temperature range was 100° ... 140°C. The results indicate that there was no change in retention time in the 500° ... 600°C temperature range in which the catalyst activity has been found to decrease markedly. However slight but definite changes took place in the temperature range of 400° ... 500°C which may be associated with the conversion of Bronsted into Lewis acid sites. A plot of the logarithm of the retention time vs the reciprocal absolute temperature gives the heat of adsorption of 12.0 kcal/mole for the material treated at 420°C, and 10.9 kcal/mole for that heated to 600°C (Fig. 3).

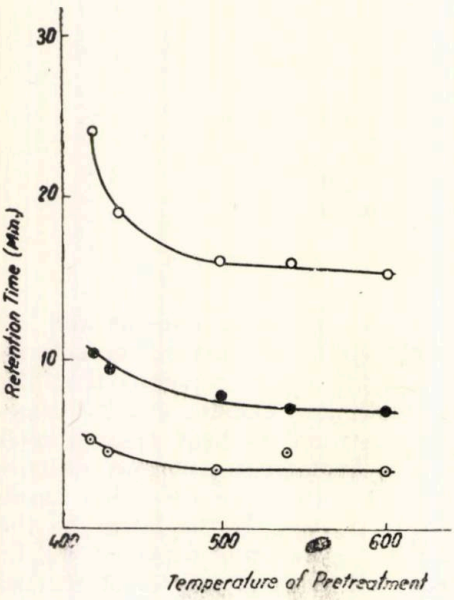


Fig. 3

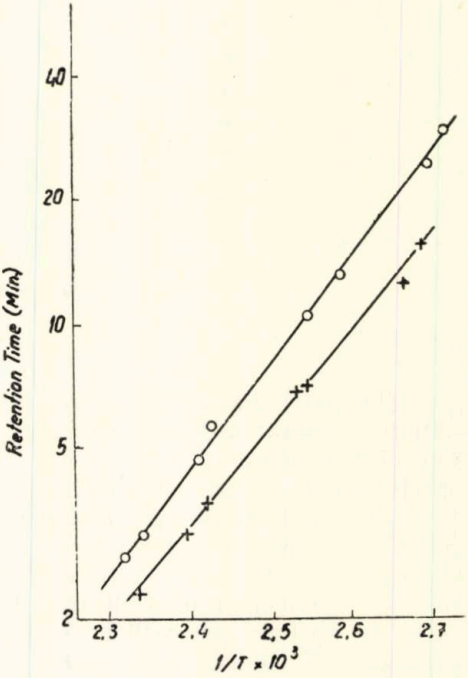


Fig. 4

These experimental results indicate that there was no appreciable change in the retention time of either cumene or 2,3 dimethyl butane observed on the heat treatment of zeolites around 500°C and consequently there was no appreciable destruction of the pore structure.

The gas chromatographic technique of examining the adsorption properties of solids can be extended by using molecules of different shapes and sizes to probe the nature of pores in adsorbents. Furthermore useful information on the interaction of gas with solid can be obtained by examining the change in the shape of the pulse after passing through the bed of the adsorbent. In particular, the ,,tailing" of the pulse should reveal interesting information on small quantities of strongly adsorbing sites.

Received the 17 III 1970

Princeton University,
Princeton, N.J., USA

REFERENCES

1 Turkevich J., Ciborowski S., J. Phys. Chem., 1967, **71**, p. 3208.

TEHNICA PULSAŢIEI DINAMICE PENTRU STUDIUL ADSORBŢIEI

(Rezumat)

Tehnicile bazate pe pulsaţiile dinamice oferă căi noi şi rapide pentru studiul interacţiunilor gaz—solid şi pentru caracterizarea naturii suprafeţei.

Autorii subliniază faptul că se pot obţine informaţii asupra interacţiunii gaz—solid prin examinarea schimbării pulsaţiilor după trecerea gazului prin adsorbant.

Se discută rezultatele obţinute în cazul gaz-cromatografiei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 661.728.86

ÜBER EINE METHODE ZUR HOMOGENEN ACETYLIERUNG VON CELLULOSE

VON

E. HUSEMANN und E. SIEFERT

Herrn Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU zum 50. Geburtstag

Cellulose-Acetate mit Polymerisationsgraden über 500 sind wegen ihrer schweren Zugänglichkeit zum Unterschied von den Nitraten und Carbanilaten wissenschaftlich kaum untersucht worden. Zwar haben Staudinger und Daumiller [1] vor etwa 30 Jahren gezeigt, dass man lösliche Produkte mit Polymerisationsgraden bis zu 1 800 durch polymeranaloge Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin herstellen kann, wenn die Cellulose vorher aus Cuoxam umgefällt wurde. Native Cellulose lieferte dagegen unlösliche Triacetate. Diese Methode ist jedoch mühsam und sehr langwierig, — man braucht etwa 3 ... 4 Wochen für einen gesamten Reaktionsverlauf — und ist daher kaum verwendet worden.

Uns erschien es aus verschiedenen Gründen wichtig, hochmolekulare Celluloseacetate leichter zugänglich zu machen. Im Rahmen von vergleichenden Untersuchungen an Polysaccharid-Derivaten, sollten z.B. die ungestörten Dimensionen durch Streulichtmessungen bestimmt, sowie insbesondere die Kristallisationsvorgänge im Elektronenmikroskop untersucht werden, seit Manley gut ausgebildete Einkristalle abbilden konnte [2].

Nachdem Harland [3] gezeigt hatte, dass sich Cellulosetriacetate nach dem Molekulargewicht fraktionieren lassen durch Zugabe von Methanol — Kalziumchlorid zur Lösung in Methylenchlorid, schien es ausserdem möglich, durch schonende Verseifung von Fraktionen, Cellulosen mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich sind. Diese wären wichtig z.B. für Untersuchungen der Abbaukinetik im Zusammenhang mit dem Problem der leichter spaltbaren Bindungen.

Aus diesen Gründen haben wir uns daher bemüht, ein möglichst einfaches und schnelles Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetaten verschiedenen Polymerisationsgrades für wissenschaftliche Zwecke auszuarbeiten.

Da heterogene Umsetzungen an nativen Cellulosen durch die festen intermolekularen Wasserstoffbrücken sehr erschwert sind und meist langsam verlaufen, strebten wir eine homogene Acetylierung an, und zwar etwa analog derjenigen von Amylose in Formamid, die wir früher mit B a r t l und R e i n h a r d t [4], [5] ausarbeiteten. Diese führt in wenigen Stunden ohne Abbau zum Triacetat und gibt darüberhinaus die Möglichkeit, durch Unterbrechung der Reaktion Produkte verschiedenen Substitutionsgrades zu erhalten.

Das Hauptproblem bestand darin, ein dem Formamid entsprechendes Lösungsmittel für Cellulose zu finden, das gleichzeitig als Reaktionsmedium geeignet ist.

Die üblichen Celluloselösungsmittel [6] wie Cuoxam, Cuen, die J a y m e 'schen Komplexe oder organische Basen kommen wegen ihrer verseifenden Wirkung von vornherein nicht in Frage. Säuren, selbst Phosphorsäure, hydrolysieren zu stark. Ausser den genannten, häufig verwendeten Lösungsmitteln, sind noch einige Gemische meist organischer Verbindungen beschrieben worden, in denen sich abgebaute Cellulose lösen lässt. Zu ihnen gehören z.B. Mischungen von Pyridin mit Chloral, oder Resorcin sowie Chinolin mit Pyrogalol [7], ferner Pyridiniumsalzschmelzen mit Pyridin [8]. Genannt werden schliesslich noch Lösungen von anorganischen Salzen wie Lithiumchlorid bzw. Kalziumhodanid in Pyridin oder Chinolin.

Nach Überprüfung der ziemlich spärlichen Angaben über diese Systeme, erschien uns das leicht herstellbare Äthylpyridiniumchlorid als besonders aussichtsreich sowohl als Lösungsmittel wie als Reaktionsmedium. Es ist ein hygroskopisches Salz, das bei 118° ... 120°C schmilzt. Durch Zugabe von 50% Pyridin lässt sich der Schmelzpunkt auf unter 80°C senken.

Als erstes mussten wir, da in der Literatur keine Angaben zu finden waren, die Eignung dieser Schmelze als Lösungsmittel für Cellulose im Hinblick auf unsere Problemstellung untersuchen d.h., prüfen, bis zu welchen Polymerisationsgraden Cellulose löslich ist, ob sich höher konzentrierte Lösungen herstellen lassen und wie stark der Abbau der Moleküle ist.

Die Ergebnisse waren über Erwarten günstig: das genannte Gemisch löst bei 85°C Cellulosen bis zu den höchsten Polymerisationsgraden von ca. 12 000 auf. Die Dauer des Lösungsvorganges ist verhältnismässig gering, nimmt allerdings mit steigendem Polymerisationsgrad zu. Es lassen sich 15%-ige zum Teil sehr viscose Lösungen auch von höhermolekularen Cellulosen herstellen. Schliesslich ist wie die Tabelle 1 zeigt, der Abbau der Cellulose nur sehr gering, selbst ohne Sauerstoffausschluss.

Man kann also auf diese Weise Cellulose wesentlich einfacher und schneller umfällen als aus Cuoxam und so reaktionsfähige Produkte herstellen.

Die zweite Frage war, ob man in dieser Lösung homogene Umsetzungen speziell Acetylierungen durchführen kann. Unsere Versuche zeigten, dass das sehr gut möglich ist. Durch tropfenweise Zugabe des Acetyliergemisches aus Essigsäureanhydrid und Pyridin im Verlauf von 30 Minuten kann

Tabelle 1

Umfällung einer Cellulose vom $\overline{P}$ 4 300 aus N-Äthylpyridiniumchlorid/Pyridin

Versuchsdauer bei 85°C	Luft		N_2	
	$\overline{P}_{Cuox.}$	Abbau %	$\overline{P}_{Cuox.}$	Abbau %
10 Min.	4 100	5	4 200	2
45 Min.	3 900	9	4 100	5
90 Min.	2 900	9	4 100	5
16 Std.	3 000	30	4 000	7

man erreichen, dass die Lösung homogen bleibt. Erst etwa 1/2 Stunde nach beendeter Zugabe beginnt sie sich zu trüben und das Reaktionsprodukt fällt aus. Es lässt sich durch Zugabe von Methylenchlorid wieder in Lösung bringen. Aus diesem Verhalten kann man vermuten, dass Cellulosetriacetat, das in der Schmelze nicht löslich ist, entstanden ist. Die Untersuchung der isolierten Substanz bestätigte unsere Vermutung. Man kann also innerhalb kurzer Zeit in dieser Lösung Acetylierung der Cellulose bis zum Schluss homogen durchführen.

Die Frage, ob bei dieser Reaktion ein Abbau stattfindet, haben wir folgendermassen geprüft: da keine Viskositätsmolekulargewichtsbeziehung für Cellulosetriacetate hohen Polymerisationsgrades bekannt ist, haben wir die Polymerisationsgrade der Reaktionsprodukte durch Viskositätsmessungen in Cuoxam bestimmt; das heisst, wir haben die Acetate beim Lösen verseift und die zurückgebildeten Cellulosen gemessen [8]. Für sie gibt es ja die für die Berechnung der Polymerisationsgrade notwendige Beziehung [9]. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Es ist zu sehen, dass nur ein geringfügiger Abbau eingetreten ist. Das folgende Schema gibt einen Überblick über die experimentelle Durchführung der Acetylierung.

Tabelle 2

Homogene Acetylierung von Cellulose unter N_2

Ausgangscellulose $\overline{P}_{Cuox.}$	Cellulosetriacetat $\overline{P}_{Cuox.}$	Abbau %
385	385	0
1 300	1 300	0
4 300	4 000	7
5 000	5 200	12

Experimentelle Angaben zur homogenen Acetylierung von Cellulose aus Linters

100 g N-Äthylpyridiniumchlorid + 50 ml Pyridin (N_2)

↓ 85°C

klare Schmelze

+ 2 g Cellulose ↓ 60 Min. rühren

klare Celluloselösung

+ 38 ml Acetanhydrid + 55 ml Pyridin ↓ 30 Min. zutropfen

klare Reaktionsmischung

↓ 30 Min. rühren

Trübung: *Ende der Reaktion*

+ Lösungsmittel ↓ (z. B. Anilin: Methylenchlorid)

klare Triacetatlösung

↓ ausfällen in Methanol

Cellulosetriacetat

(Versuchsdauer: 2,5...3 Std.)

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass es nach dieser Methode möglich ist, innerhalb von 2...3 Stunden unvorherbehandelte Cellulosen in Triacetate überzuführen.

Wir danken Herrn U. Westphal für wertvolle experimentelle Mitarbeit.

Dem Wirtschaftsministerium von Baden-Württemberg danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 15. III 1970

Universität, Freiburg,
Institut für makromolekulare Chemie,
Deutsche Bundesrepublik

LITERATURVERZEICHNIS

1. Staudinger H., Daumiller G., Liebigs Ann. Chem. 1937, **529**, S. 219.
2. Manley R. St. J., J. Polymer Sci., 1963, **A 1**, p. 1875.
3. Cumberbirch R. J. E., Harland W. G., J. Textile Inst., 1958, **49**, S. T 684.
4. Husemann E., Bartl H., Makromol. Chem., 1956, *18/19*, S. 342.

5. Husemann E., Reinhardt M., Kafka M., Makromol. Chem., 1960, *41*, S. 184.
6. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*. Bd. **XIV/2**, Thieme, Stuttgart, 1963, S. 865.
7. Meyer K. H., Studer M., van der Wyk A. J. A., Mh. Chem., 1950, **81**, S. 151.
8. * * * Schweiz. P. 153 446, 1930, CIBA.
9. Marx-Figini M., Schulz G. V., Makromol. Chem., 1962, *54*, S. 102.

ASUPRA UNEI METODE DE ACETILARE A CELULOZEI ÎN MEDIU OMOGEN

(Rezumat)

Se urmăreşte obţinerea mai expeditivă, pentru scopuri ştiinţifice, a unor acetaţi de celuloză cu grade diferite de polimerizare.

Pentru a se mări viteza procesului de acetilare care — în condiţiile unei reacţii eterogene — decurge greu, din cauza forţelor de legătură intermoleculare (legături de hidrogen) ale celulozei, se încearcă realizarea acestui proces printr-o acetilare în mediu omogen.

Din analiza solvenţilor care ar permite realizarea acestui proces, în condiţii de destrucţie minimă, se conchide că clorura de etilenpiridină este deosebit de avantajoasă.

Eficacitatea acestui solvent este dovedită prin faptul că la 85°C poate reţine în soluţie fracţiuni celulozice cu un grad de polimerizare de pînă la 12 000.

Se constată că utilizarea acestui solvent permite obţinerea în mediu omogen cu anhidridă acetică şi piridină a unor acetaţi de celuloză nedegradaţi, într-un timp relativ foarte scurt (2 ... 3 ore).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 678-13

POPCORNPOLYMERE BEI DER ACRYLNITRIL—STYROL COPOLYMERISATION

VON

J. W. BREITENBACH und H. AXMANN

Herrn Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU zum 50. Geburtstag gewidmet.

1. Vorwort

Bei der thermischen Copolymerisation von Acrylnitril und Styrol kommt es unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von Popcorn-Copolymeren neben den normalen glasartigen Copolymeren [1]. Es wurde festgestellt, dass die Popcornpolymeren in diesem System ohne chemische Vernetzung entstehen. Eine eingehendere quantitative Untersuchung des Phänomens sollte zu einem besseren Verständnis der Popcornpolymerisation führen. Im folgenden werden einige Ergebnisse dieser Untersuchung vorgelegt.

2. Polymerisationsverlauf

Bei Temperaturen zwischen 50° und 90°C kommt es in einem ziemlich weiten Mischungsbereich, etwa zwischen 50 und 90 Mol% Arylnitril im Monomeransatz, bei bestimmten Polymerisationsumsätzen zum Auftreten von Popcornpolymerkeimen, die im allgemeinen nur ein verhältnismässig geringes Wachstum zeigen. Ein typischer Polymerisationsverlauf ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Bis zum vollständigen Umsatz entstehen als Hauptprodukt lösliche, unvernetzte Copolymere. Ihr $[\eta]$-Wert und ihr Stickstoffgehalt bleibt bis zu einem Umsatz von etwa 50% nahezu konstant und entspricht einem Polmerisationsgrad von etwa 20 000 mit nahezu gleichen Gehalt an Acrylnitril und Styrolbausteinen. Die ersten Popcornteilchen treten bei etwas über 20% Umsatz in einem unvernetzten Medium, unabhängig von einander auf; ihre Wachstumsgeschwindigkeit ist verhältnismässig gering. Bei 100% Polymerisationsumsatz machen sie nur etwa 2% der Gesamtpolymermasse aus.

Durch Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel kann die Popcornpolymerbildungstendenz gefördert werden. In dieser Hinsicht besonders wirksam ist Butanon. In einem System mit 20 Vol% Butanon (etwa optimale Konzentration) treten bei 70 °C die ersten Popcornteilchen bei einem Polymerisationsumsatz von 8,5% (nach 16h) auf; bei 74% Umsatz (nach 130h) ist etwa ein viertel des Polymeren Popcornpolymersubstanz. Beim ersten

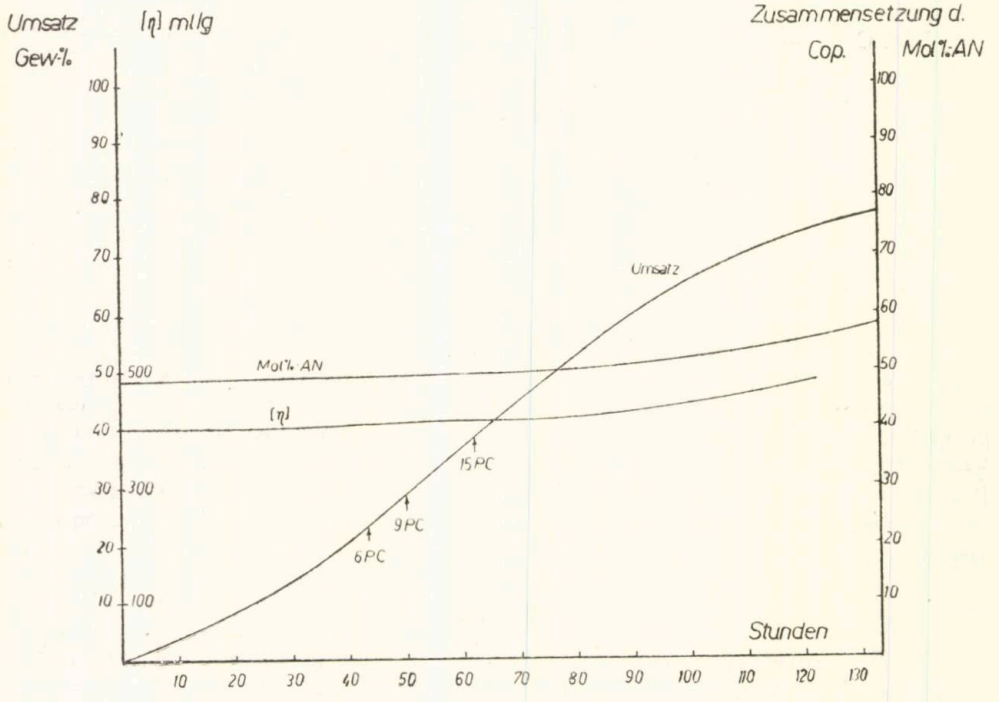


Abb. 1. — Polymerisation eines Acrylnitril—Styrolgemisches (Molverhältnis 7 : 3) ohne Starter bei 70°C : an der Zeit Umsatzkurve bedeutet ↑; die Beobachtung von Popcornpolymerteilchen (PC) ; ihre Zahl ist angegeben ; [η] des glasigen Polymeren in Aceton ; Zusammensetzung des glasigen Polymeren (mol % AN) aus Stickstoffgehalt.

Auftreten der Popcornpolymerteilchen ist dieses System eine bewegliche Flüssigkeit. Die Vorstufen für das Popcornpolymere bestehen wahrscheinlich aus wenigen Makromolekülen, vielleicht sogar nur aus einem Makromolekül. Da eine chemische Vernetzung nicht nachweisbar ist, erscheint die Dipolwechselwirkung zwischen den Nitrilgruppen noch am ehesten für die notwendige Fixierung der Ketten in Frage zu kommen.

3. Optische Anisotropie und Quellung der Acrylnitril—Styrol Popcornpolymere

Die Bedeutung der Nebenvalenzvernetzung zeigt sich eindrucksvoll bei der Behandlung dieser Popcornpolymeren mit verschiedenen Lösungsmitteln. Sie bleiben zwar in Dimethylformamid, das die gleichzeitig entstehenden glasigen Polymeren leicht löst, unlöslich, es verschwindet aber ihre optische Anisotropie vollständig. Das ist ein Zeichen dafür, dass die Nebenvalenzvernetzung so weit geschwächt wird, dass eine für den ineren Spannungsausgleich ausreichende Kettenbeweglichkeit entsteht. Während dieser Effekt mit Dimethylformamid schon bei Raumtemperatur in kurzer Zeit eintritt führen Methyläthylketon und Benzol erst bei längerer Einwirkung (20^h) bei 70 °C zum Verschwinden der Anisotropie.

4. Chemisch vernetzte Acrylnitril—Styrol-Popcornpolymere

Es ist möglich chemisch-vernetzte Acrylnitril—Styrol-Popcornpolymere durch Zusatz einer Divinylverbindug zum Monomeransatz zu erhalten. Als Divinylkomponente wurde Glykoldimethacrylat verwendet. Die für Popcornpolymerbildung in diesem System optimale Konzentration an Glykoldimethacrylat beträgt etwa 0,6 Mol%. Gleichzeitig mit dem Popcornpolymeren entsteht bei der Polymerisation bei 70 °C auch ein vernetztes, begrenzt quellbares glasiges Acrylnitril—Styrol-Copolymeres. Das chemisch vernetzte Acrylnitril—Styrol-Popcorn polymere verliert bei der Einwirkung von Dimethylformamid im Gegensatz zu dem ohne Vernetze erhaltenen seine optische Anisotropie nicht. Damit ist das Vorhandensein chemischer Vernetzungen in den ohne Glykoldimethacrylatzusatz erhaltenen Acrylnitril—Styrol-Popcornpolymeren sehr unwahrscheinlich gemacht und als Ursache für die Unlöslichkeit und geringe Quellbarkeit dieser Stoffe bleibt eigentlich nur mehr die mechanische Verschlingung der Polymerketten.

Das Konzept der mechanischen Verschlingung bei Popcornpolymeren, das zum ersten Mal für den Fall der Methylacrylat-Popcornpolymeren diskutiert wurde [2], erhält hier eine unabhängige experimentelle Bestätigung.

5. Proliferation

Acrylnitrl—Styrol-Popcornpolymere, die sicher keine anhängenden Doppelbindungen enthalten, zeigen Proliferationswachstum in Monomeren, wie z.B. in Styrol.

In Tabelle 1 sind einige Angaben über Proliferationsgrade in Styrol und Styrol—Acrylnitrilgemischen enthalten.

Es zeigt sich dass auch in reinem Styrol eine gewisse Proliferationsfähigkeit vorhanden ist. Der erreichte Proliferationsgrad von 6,5 bedeutet, dass das Proliferationsprodukt nur mehr etwa 18 Mol% Arcylnitrilbausteine enthält ; damit hat es offenbar seine Proliferationsfähigkeit in reinem Styrol verloren.

Tabelle 1

Proliferation eines Acrylnitril—Styrol-Pocornpolymeren ((80 Mol γ% Acrylnitril) *in Styrol und Styrolacrylnitrilgemischen.*

Proliferations-medium Mol % Styrol	Proliferationsgrad nach einer Proliferationsdauer von Stunden				
	60	90	160	200	300
100				6,4	6,5
80					6,5
62	90				1 600
50		320	1 900		
30		220	11 000		
20		250	22 000		

Mit steigendem Acrylnitrilgehalt im Proliferationsmedium nimmt die Proliferationskapazität zu; bei 80 Mol% Acrylnitril im Proliferationsmedium ist ein unbegrenztes Proliferationswachstum vorhanden. Auch diese Versuche bestätigen die wichtige Rolle die die Nitrilgruppen für den Aufbau der Popcornpolymerphase spielen.

6. Morphologie

Die mit Zusatz von Glykoldimethacrylat hergestellten Acrylnitril—Styrol-Popcornpolymereu sind auch durch einen besonderen Formenreichtum ausgezeichnet, der hier an einigen Aufnahmen mit dem Stereo-Scan-Rasterelektronenmikroskop gezeigt wird [1]). Abb. 2 zeigt die Bildung der Popcornpolymeren auf der Oberfläche des vernetzten glasigen Polymeren. Abb. 3 lässt den Formenreichtum des Popcornpolymeren erkennen. Abb. 4 und 5 geben bei noch stärkerer Vergrösserung einzelne Strukturelemente wieder. Es ist klar, dass die Erklärung der Bildung der gezeigten Strukturelemente im Rahmen der konventionellen Polymerisationskinetik nicht möglich ist. Das Ziel weiterer Arbeiten muss es sein auch hier eine Klärung zu versuchen.

Eingegangen am 30. III 1970

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

LITERATURVERZEICHNIS

1. Breitenbach J. W., Sulek H., Mh. Chemie, 1967, **98**, S. 1767.
2. Breitenbach J. W., Fally A., Mh. Chemie, 1951, **82**, S. 1118.

[1]) Diese Aufnahmen verdanken wir Herrn Dr. H. Hendus, Badische Anilin u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein.

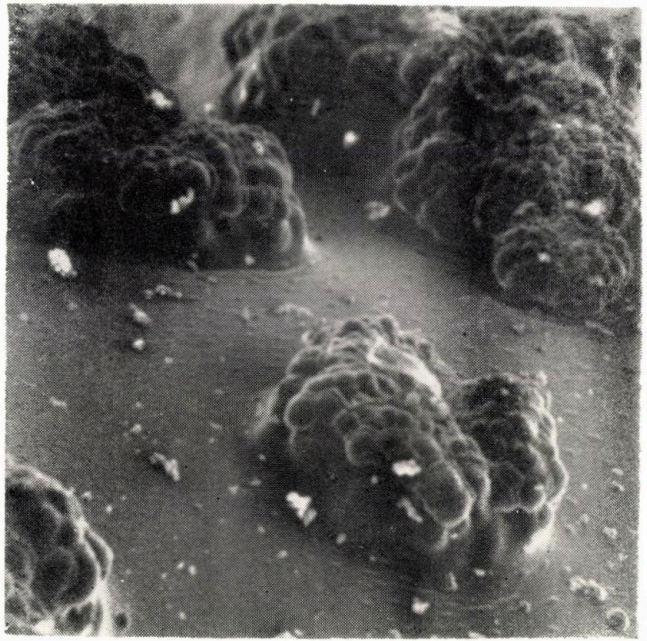


Abb. 2. — Oberfläche eines glasigen Acrylnitril – Styrol – Glykol-dimethacrylatpolymeren mit Popcornpolymerbildungen; ×50.

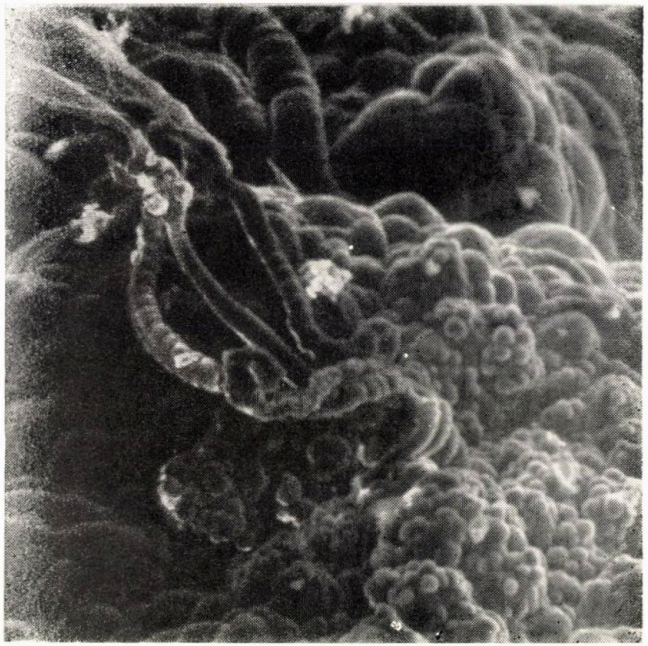


Abb. 3. — Teil des Popcornpolymeren (rechts oben) aus Abb. 2; ×200.

Abb. 4. — Fibrilläre Strukturen im Acrylnitril—Styrol—Glykoldimethacrylat-Popcornpolymeren; ×1000.

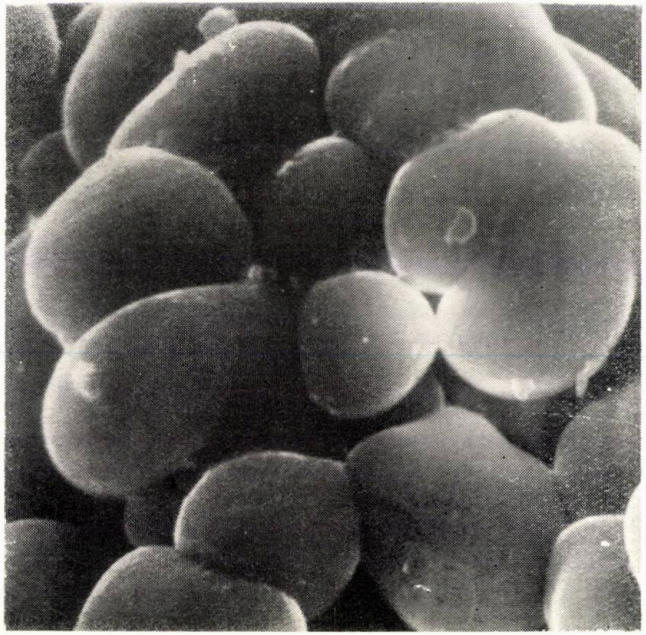


Abb. 5. — Zwillingsähnliche Strukturen im Acrylnitril—Styrol—Glykoldimethacrylat- Popcornpolymeren; ×2500.

POPCORNPOLIMERI OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA ACRILONITRILULUI CU STIREN

(Rezumat)

La copolimerizarea termică a acrilonitrilului cu stirenul, alături de un copolimer sticlos normal, se formează, în anumite condiții, popcornpolimeri (copolimeri înmuguriți).

S-a stabilit că în aceste sisteme popcornpolimerii nu sînt reticulați prin legături chimice. O cercetare cantitativă a acestor fenomene contribuie la o mai bună cunoaștere a popcornpolimerizării.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Polimerizarea unui amestec de acrilonitril—stiren (raport molar 7 : 3), fără inițiator, la temperatura de 70°C: ↑ — curba conversiei cu indicarea numărului particulelor de popcornpolimeri (PC); $[\eta]$ — viscozitatea intrinsecă a polimerilor sticloși în acetonă; fracțiunea de polimer sticlos (% moli AN) exprimată prin conținutul de azot.

Fig. 2. — Imaginea suprafeței exterioare a unui popcornpolimer acrilonitril—stiren—glicol-dimetacrilat; × 50.

Fig. 3. — Detaliu al unui popcornpolimer reprezentat în fig. 2 (dreapta sus); × 200.

Fig. 4. — Structura fibrilară a popcornpolimerului acrilonitril—stiren—glicoldimetacrilat; × 1000.

Fig. 5. — Structura unor popcornpolimeri acrilonitril—stiren—glicoldimetacrilat gemeni; × 2 500.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 678.01

DYNAMIQUE CONFORMATIONNELLE DES CHAÎNES MACROMOLÉCULAIRES FLEXIBLES

PAR

GEORGES CHAMPETIER et LUCIEN MONNERIE

1. Introduction

Les chaînes macromoléculaires en solution sont soumises, de façon permanente, aux chocs des molécules de solvant et à l'agitation thermique. Il en résulte des changements des conformations locales qui engendrent, pour l'ensemble de la macromolécule, un véritable mouvement brownien. Ce mouvement fait évoluer la chaîne macromoléculaire entre les diverses conformations énergétiquement possibles dans les conditions de température considérées. La plus ou moins grande facilité avec laquelle se font ces évolutions est appelée la flexibilité dynamique de la chaîne. Elle dépend, en particulier, de la nature chimique du polymère et de la conformation moyenne de la chaîne.

Dans le cas des macromolécules flexibles, nous avons étudié, tant du point de vue théorique qu'expérimental, le phénomène de mouvement brownien. L'analyse théorique a été réalisée à l'aide d'une méthode de simulation de Monte-Carlo, à partir d'une chaîne construite dans un réseau tétraédrique. Quant aux études expérimentales, elles ont été effectuées par la technique de polarisation de fluorescence.

2. Simulation du mouvement brownien

2.1. Description du modèle

Pour représenter, au sein d'un réseau tétraédrique, une chaîne macromoléculaire du type polyméthylène, $(CH_2)_n$, ou polyéther $((CH_2)_y - O)_n$, il faut que chaque liaison du squelette corresponde à une arête du réseau. Dans ce but, la chaîne est construite à l'aide d'une succession de vecteurs pris parmi l'ensemble de huit vecteurs caractérisant les orientations des arêtes du réseau. La condition d'exclusion de volume est appliquée aussi bien lors de la construction de la chaîne qu'au cours de la simulation. Un exemple d'une telle chaîne est donné dans la fig. 1.

Les mouvements de la chaîne au sein du réseau sont soumis à certaines règles. Ainsi, les liaisons doivent toujours correspondre à des arêtes du réseau et la continuité de la chaîne doit être assurée. Il s'ensuit qu'à l'in-

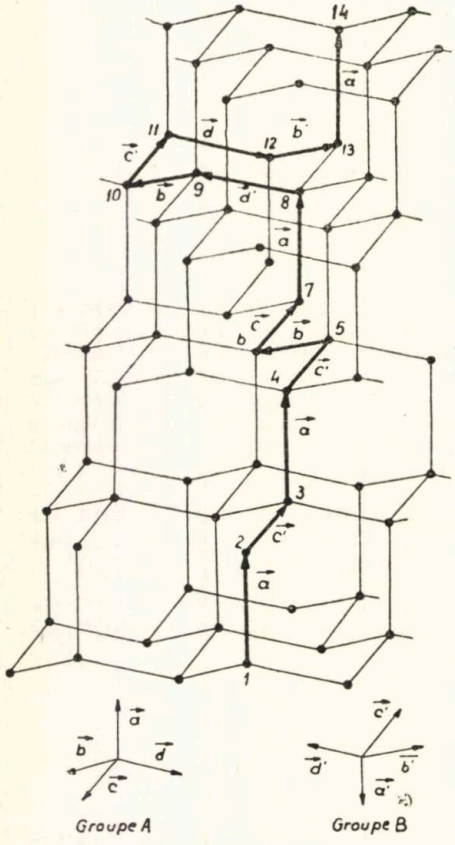


Fig. 1. — Vecteurs générateurs dans un réseau tétraédrique ; exemple de chaîne.

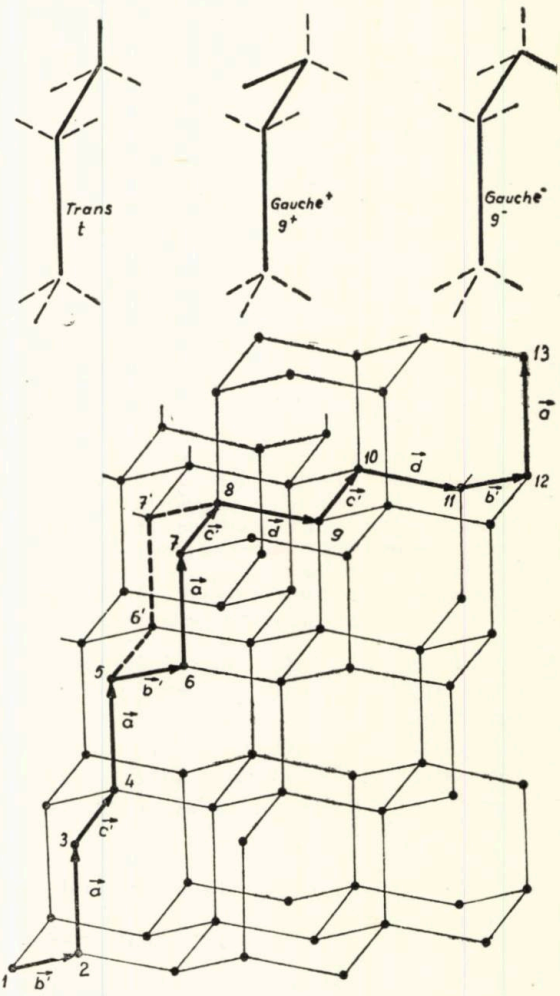


Fig. 2. — Représentation d'un mouvement élémentaire à trois liaisons.

térieur de la chaîne le plus petit groupe susceptible de se mouvoir comprend deux atomes voisins et les trois liaisons qui y aboutissent (fig. 2). Un mouvement particulier impliquant trois atomes et quatre liaisons peut également être considéré comme mouvement élémentaire car il ne peut se ra-

mener à une succession de deux mouvements à trois liaisons (fig. 3). Les mouvements faisant intervenir un nombre plus important d'atomes ne sont pas considérés comme élémentaires.

Les première et dernière liaisons d'une chaîne se différencient des liaisons internes par leur plus grande mobilité. En effet, n'étant adjacentes qu'à un seul segment, elles possèdent toujours, dans le réseau tétraédrique, deux autres positions équivalentes (fig. 4).

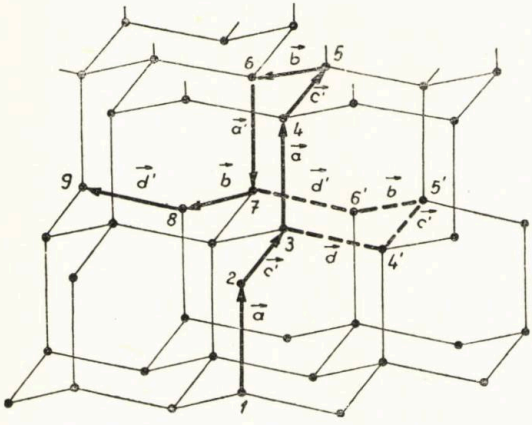


Fig. 3.— Représentation d'un mouvement élémentaire à quatre liaisons.

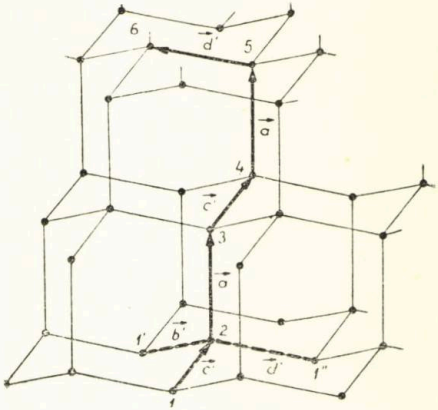


Fig. 4. — Représentation du mouvement d'une liaison terminale.

Par suite de l'absence de la condition de continuité de la chaîne pour les premier et dernier atomes, les deuxième et pénultième liaisons possèdent, suivant les conformations, une ou deux positions équivalentes (fig. 5).

Une analyse complète des divers types de mouvements [1] montre que seuls les mouvements des liaisons extrèmes (première et deuxième, pénultième et dernière) introduisent dans la chaîne des orientations nouvelles des liaisons qui diffusent ensuite vers l'intérieur grâce aux mouvements à 3 et 4 liaisons.

2.2. Méthode de simulation

La simulation du mouvement brownien d'une chaîne macromoléculaire, au sein d'un réseau tétraédrique, est réalisée en effectuant un très grand nombre de mouvements élémentaires à 1, 2, 3 ou 4 liaisons, définis précédemment. La condition d'exclusion de volume n'est appliquée qu'aux atomes constituant le squelette de la chaîne, ce qui revient à négliger tous les substituants. Les chaînes soumises à la simulation sont construites au hasard et renferment 38 liaisons.

De façon schématique, un cycle élémentaire du programme consiste à tirer au hasard un atome de la chaîne et à examiner, s'il est susceptible de participer à un mouvement. Dans l'affirmative, les nouvelles coordonnées des atomes déplacés sont calculées et, après s'être assuré de la non-occupation des positions envisagées, le changement est effectué puis un nouveau cycle commence. Si le mouvement est impossible soit pour des raisons géométriques, soit par suite d'occupation des nouveaux sites, on tire au hasard un nouvel atome de la chaîne.

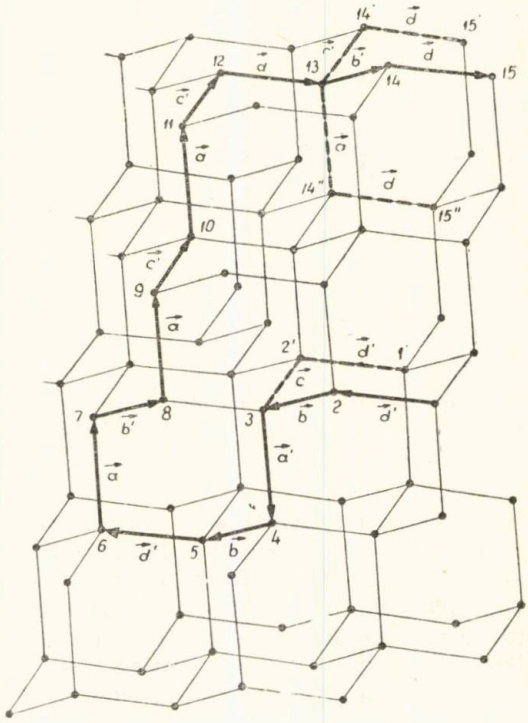


Fig. 5. — Mouvements des deuxième et pénultième liaisons.

En raison de l'énergie plus importante nécessitée par les mouvements à 4 liaisons par rapport à ceux à 3 liaisons, une pondération énergétique a été introduite. Les simulations ont été conduites en l'absence de mouvements à 4 liaisons, avec 10 % et 20 % des mouvements de ce type réalisables géométriquement.

2.3. Résultats

a) *Analyse des conformations locales*

Les résultats donnés dans le tableau 1 mettent en évidence un enrichissement en conformations de 3, 4 ou 5 liaisons renfermant la conformation locale „trans" (t) ; ceci est particulièrement marqué pour la structure *ttt*. Un tel effect est dû à la condition d'exclusion de volume qui favorise les structures dilatées. Cette interprétation est confirmée par le fait que la conformation $g^{\pm}\,g^{\pm}\,g^{\pm}$, correspondant également à une extension de la chaîne, se trouve favorisée. On observe l'effet contraire avec les conformations contenant la succession $g^{\pm}$, $g^{\mp}$. L'écart maximal se trouve pour la séquence $g^{\pm}g^{\mp}g^{\pm}$ qui correspond, d'ailleurs, aux cinq côtés d'un hexagone en forme chaise.

b) *Relaxation des chaînes*

Afin d'observer le phénomène de relaxation qui accompagne le passage d'une conformation „hors d'équilibre" à des conformations en état d'equilibre, nous avons soumis à une simulation en l'absence de mouvements à

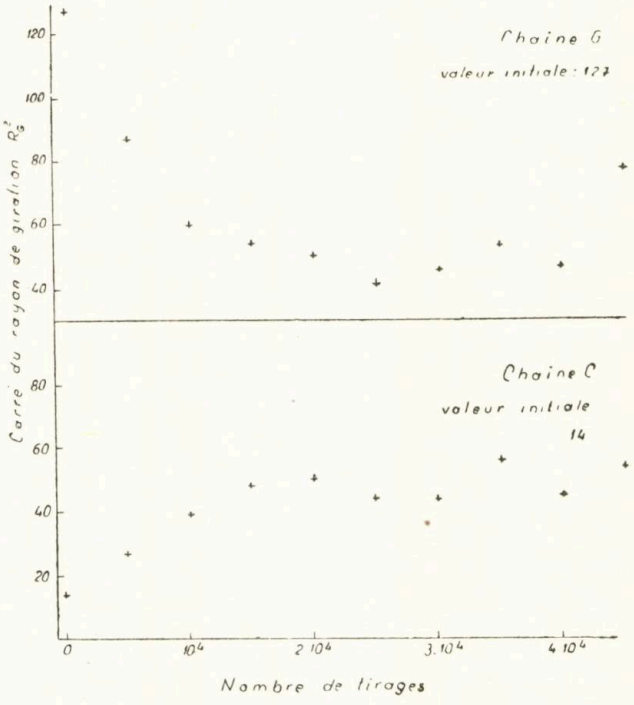


Fig. 6. — Evolution de R_G^2 pour les chaînes particulières G et C ; simulation sans mouvement à quatre liaisons.

4 liaisons : 1° une chaîne G ne renfermant que des conformations $g^{\pm}$; 2° une chaîne C de forme particulièrement compacte.

Sur la fig. 6 se trouve représentée l'évolution, au cours de la simulation, du carré du rayon de giration de ces chaînes. Dans les deux cas, la relaxation vers une forme en état d'équilibre est particulièrement nette ; le nombre de tirages nécessaires pour atteindre un tel état est de l'ordre de 20 000.

c) *Diffusion des orientations*

La diffusion, le long de la chaîne, des nouvelles orientations apparues aux extrémités, par suite des mouvements à 1 et 2 liaisons, a été étudiée au cours de la simulation. Les résultats relatifs aux progressions moyennes

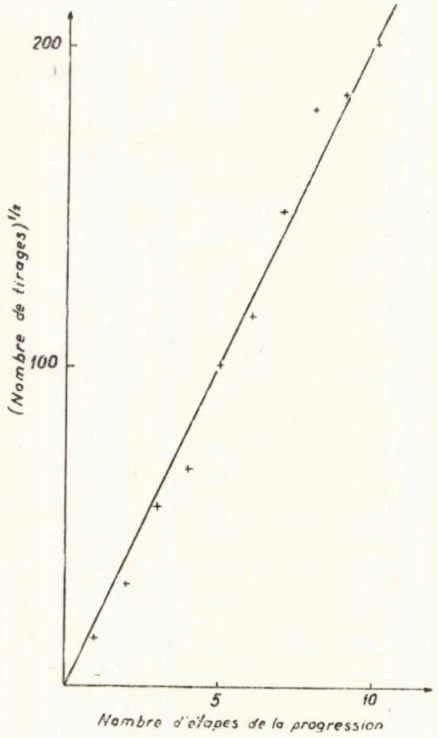


Fig. 7. — Progression des orientations à partir des vecteurs extrêmes.

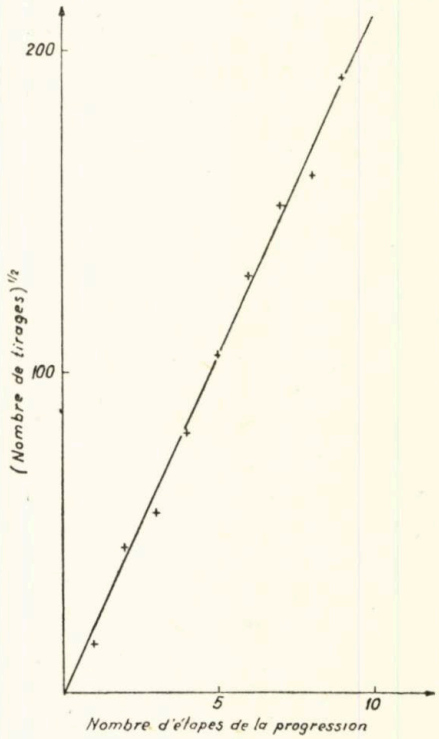


Fig. 8. — Progression des orientations à partir des second et pénultième vecteurs.

des orientations en fonction de la racine carrée du nombre de tirages depuis leur création sont représentés sur les fig. 7 et 8.

Un tel comportement avait été prévu par de Gennes [2].

Tableau 1

Proportions des conformations de 3, 4 et 5 liaisons

Conformation	% des conformations à l'intérieur de la chaîne						
	Théorique (sans exclusion de volume)	0% mouvement à 4 liaisons		10% mouvement à 4 liaisons		20 % mouvement à 4 liaisons	
		%	écart en %*)	%	écart en %*)	%	écart en %*)
t	33,3	38,7	+16,2	37,2	+11,7	37,0	+11,1
$g^{\pm}$	66,6	61,3	− 8,1	62,8	− 5,8	63,0	− 5,5
tt	11,1	14,0	+26,1	12,8	+15,3	12,8	+15,3
$tg^{\pm}$	44,4	49,6	+11,7	48,9	+10,1	48,7	+ 9,7
$g^{\pm}g^{\pm}$	22,2	21,3	− 4,1	21,9	− 1,4	22,1	− 0,5
$g^{\pm}g^{\mp}$	22,2	15,1	−32,0	16,4	−26,1	16,4	−26,1
ttt	3,7	5,3	+43,2	4,5	+21,6	4,5	+21,6
$ttg^{\pm}$	14,8	17,4	+17,5	16,6	+12,2	16,5	+11,4
$tg^{\pm}t$	7,4	9,9	+33,7	8,9	+22,0	8,9	+22,0
$t\ g^{\pm}g^{\pm}$	14,8	16,0	+ 8,1	16,1	+ 8,7	16,1	+ 8,7
$tg^{\pm}g^{\pm}$	14,8	13,4	− 9,5	14,6	− 1,4	14,7	− 0,7
$g^{\pm}tg^{\pm}$	7,4	8,6	+16,2	8,3	+12,1	8,3	+12,1
$g^{\pm}tg^{\mp}$	7,4	7,4	0,0	7,8	+ 5,4	7,7	+ 4,1
$g^{\pm}g^{\pm}g^{\pm}$	7,4	7,8	+ 5,4	7,9	+ 6,8	8,1	+ 9,5
$g^{\pm}g^{\pm}g^{\mp}$	14,8	11,0	−25,7	11,8	−20,2	11,9	−19,6
$g^{\pm}g^{\mp}g^{\pm}$	7,4	2,9	−60,8	3,2	−56,7	3,1	−58,1

*) écart entre les valeurs observée et théorique ramené à la valeur théorique.

a) Définition de l'échelle de temps

À l'aide des simulations on peut suivre le mouvement brownien d'une chaîne macromoléculaire. Cependant, malgré une analogie évidente entre le nombre de tirages effectués et le temps, il est impossible de connaître, *a priori*, à quelle unité de temps correspond un tirage. Or, l'établissement d'une équivalence avec le temps réel présente un très grand intérêt si l'on veut parvenir à une description cinétique réelle du mouvement brownien d'une chaîne.

Ceci peut être réalisé en comparant le coefficient de diffusion de translation déduit de la simulation avec la valeur mesurée en solution pour un polymère de même longueur correspondant au modèle de la simulation, par exemple un polyéther. En effet, la diffusion quadratique moyenne $<D^2>_t$ du centre de gravité d'une particule durant un temps t, est donnée par la formule :

$$<D^2>_t = 6\,D_t t.$$

Or, par simulation, il est possible d'obtenir les valeurs de $<D^2>$ correspondant à différents nombres de tirages et de déterminer ainsi le coefficient

moyen de diffusion de translation D_t. Par comparaison de ce résultat avec la valeur expérimentale, on déduit immédiatement le temps équivalent à un tirage.

Nous avons appliqué cette méthode dans le cas d'un polyoxyéthylène possédant 38 liaisons. En solution aqueuse à 20 °C, le coefficient de diffusion serait [3] :

$$D_t = 3.10^{-6}\ \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.$$

Ceci conduit à 10^{-13} sec pour le temps équivalent à un tirage. La fréquence des mouvements d'une liaison donnée serait alors de 3.10^{11} et le temps de relaxation d'une chaîne de 38 liaisons, dans ces conditions, aurait une valeur de l'ordre de 2.10^{-9} sec.

3. Polarisation de fluorescence

Pour définir le taux de polarisation de la lumière de fluorescence, il est nécessaire de considérer la manière dont les mesures sont effectuées (fig. 9). Une solution fluorescente, située à l'origine O d'un système de coordonnées

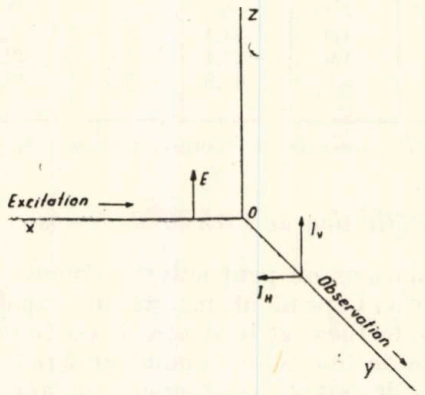


Fig. 9. — Schéma de mesure de la polarisation de fluorescence.

rectangulaires, est éclairée par un faisceau lumineux polarisé dirigé suivant Oy, dont le vecteur électrique est dans la direction Oz. La lumière de fluorescence émise est observée selon Ox et l'on mesure les intensités des deux composantes linéairement polarisées, I_v et I_h , qui sont respectivement parallèle et perpendiculaire au vecteur électrique du faisceau incident. Le taux de polarisation, P_p , est donné par :

$$P_p = \frac{I_v - I_h}{I_v + I_h}.$$

Dans le cas particulier où la lumière excitatrice est naturelle, le taux de polarisation obtenu, P_n, est lié au précédent par :

$$P_n = \frac{P_p}{2 - P_p}.$$

Si l'on considère maintenant un ensemble de molécules fluorescentes telles que leurs moments de transition d'absorption et d'émission fassent entre eux un angle moyen ω, F. Perrin [4] a montré qu'en l'absence de toute cause extérieure de perte d'orientation des moments de transition (transfert d'énergie, mouvements brownien), le taux de ,,polarisation fondamentale'', $P_{p,0}$, est donné par :

$$\frac{1}{P_{p,0}} - \frac{1}{3} = \frac{5}{3} \cdot \frac{2}{3\overline{\cos^2 \omega} - 1}.$$

Lorsqu'à ces causes intrinsèques de dépolarisation, dues à la structure électronique de la molécule, viennent se superposer des causes extérieures telles que le mouvement brownien de rotation, F. Perrin (*op. cit.*) a établi la relation suivante :

$$\frac{1}{P_p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_{p,0}} - \frac{1}{3}\right) \frac{1}{\int_0^\infty \frac{3\overline{\cos^2 \theta} - 1}{2} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau}},$$

dans laquelle : $\overline{\cos^2 \theta}$ est le cosinus carré moyen de l'ange θ dont tournent les moments de transition durant l'intervalle où la molécule est excitée, τ représente la durée de vie moyenne de l'état excité.

Cette expression n'implique aucune hypothèse sur la forme ou la taille de la molécule à laquelle sont associées les moments de transition considérés. Il s'ensuit donc qu'elle est applicable aussi bien dans le cas de petites molécules que de macromolécules. Le calcul de la polarisation de fluorescence se ramène donc à établir la loi de variation de $\overline{\cos^2 \theta}$ avec le temps. Une telle évolution est réglée par le mouvement brownien de la molécule en solution.

3.1. Théorie de la polarisation de fluorescence par des chaînes flexibles

En considérant pour les mouvements de la chaîne macromoléculaire le modèle décrit précédemment pour la simulation du mouvement brownien, l'un d'entre nous a développé, en collaboration avec d'autres auteurs [5], une théorie analytique de la polarisation de fluorescence par des chaînes flexibles.

Le groupement fluorescent est supposé solidaire d'une liaison principale ou latérale de la chaîne, dont il suit les changements d'orientation.

En outre, ses mouvements de rotation propres par rapport à la liaison à laquelle il est fixé ne modifient pas l'orientation de ses moments de transition ; ceux-ci sont d'ailleurs supposés parallèles, leur direction étant celle de la liaison dont est solidaire le groupement.

Avec ces hypothèses, on trouve :

$$\overline{(3\cos^2 t - 1)} \cong (Wt)^a,$$

où $a = -1/2$ lorsque le groupement fluorescent est fixé le long de la chaîne ou latéralement et $a = -3/2$ dans le cas d'un groupement fluorescent solidaire d'une liaison extrême, W désignant la fréquence des mouvements élémentaires des liaisons de la chaîne.

La loi de variation relative à la valeur $a = -1/2$ a effectivement pu être contrôlée par simulation.

Lorsque l'on reporte ces expressions dans la formule générale de la polarisation de fluorescence[1]), on trouve :

$$\frac{1}{P_p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_{p,0}} - \frac{1}{3}\right) \mathrm{C^{te}} W^{c_1} \tau^{c_1},$$

relation dans laquelle c_1 est égal à 1 ou 1/2 suivant que le groupement fluorescent est fixé à l'extrémité de la chaîne ou, au contraire, à l'intérieur ou latéralement.

La polarisation fondamentale qui intervient dans cette expression est une caractéristique du groupement fluorescent, elle dépend de l'angle entre les moments de tradition d'absorption et d'émission. En conséquence, la formule de polarisation se réduit à :

$$\frac{1}{P_p} - \frac{1}{3} = \mathrm{C^{te}}\, W^{c_1} \tau^{c_1} .$$

3.2. Application aux composés macromoléculaires flexibles

L'expression générale ci-dessus ne peut être utilisée directement pour traiter les résultats expérimentaux car il faudrait, pour cela, connaître la relation entre la fréquence des mouvements élémentaires et certains paramètres physiques tels que la viscosité du solvant, la température, etc.

A priori, on peut assimiler le groupe de liaisons en mouvement à un petit rotateur dont la courbe d'énergie potentielle présente, en fonction de l'angle de rotation, une barrière d'énergie E, indépendante de la viscosité η , du milieu dans lequel il est immergé. La fréquence W d'un tel rotateur est de la forme :

---

[1]) Si l'on considère une excitation en lumière naturelle, la relation correspondante s'écrit :

$$\frac{1}{P_n} + \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_{n,0}} + \frac{1}{3}\right) C^{\mathrm{te}}\, W^{c_1} \tau^{c_1}$$

$$W = \frac{C^{te}}{\eta} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Dans le cas des liaisons d'une chaîne macromoléculaire, l'expression plus générale :

$$W = \frac{C_f}{\eta^b} e^{\frac{E}{RT}}, \quad (b - \text{coefficient numérique}),$$

peut être essayée. Elle conduit pour le taux de polarisation de fluorescence à la formule logarithmique suivante :

$$\ln\left(P_n^{-1} + \frac{1}{3}\right) = -bc_1 \ln \eta - \frac{c_1 E}{RT} + c_1 \ln \tau + C^{te}.$$

L'application de cette relation aux résultats expérimentaux obtenus pour divers polymères[2]) dans des solvants organiques ou des mélanges eau—saccharose, conduit à admettre [6] que la viscosité du solvant n'intervient pas dans la fréquence des mouvements élémentaires des liaisons. En conséquence, l'expression de W s'écrit :

$$W = C_f e^{-\frac{E}{RT}}$$

et la formule logarithmique du taux de polarisation :

$$\ln\left(P_n^{-1} + \frac{1}{3}\right) = -c_1 \frac{E}{RT} + c_1 \ln \tau + c_1 \ln C_f + C^{te},$$

où c_1 prend la valeur 1 ou 1/2 suivant que l'on a affaire à un colorant interne ou terminal.

Quelques exemples des résultats obtenus avec ce traitement sont donnés dans les fig. 10 et 11.

Pour expliquer la variation, à une température donnée, du taux de polarisation de fluorescence avec le solvant, il faut admettre une influence de la nature du solvant sur la fréquence des mouvements élémentaires. Cette

---

[2]) Les systèmes suivants ont été étudiés par cette méthode :

a) L'acide polyacrylique en solution dans des mélanges eau — saccharose. Le fluorophore, fixé sur les fonctions acide latérales, était l'amino-9 acridine.

b) Le polytétrahydrofuranne dans quelques solvants organiques (chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrahydrofuranne). L'amino-9 acridine était fixée sur les fonctions chloroformiates terminales obtenues après traitement du polymère au phosgène.

c) Le polystyrolène en solution dans le pyrolène 1 477, conjugué en bout de chaîne avec le chlorure de diméthylamino-1 naphtalène sulfonyle-5 (D.N.S.).

d) La polyvinylamine, colorée par le D.N.S., en solution dans des mélanges eau—saccharose.

Les résultats expérimentaux relatifs aux deux derniers systèmes ont été obtenus par Wahl [7].

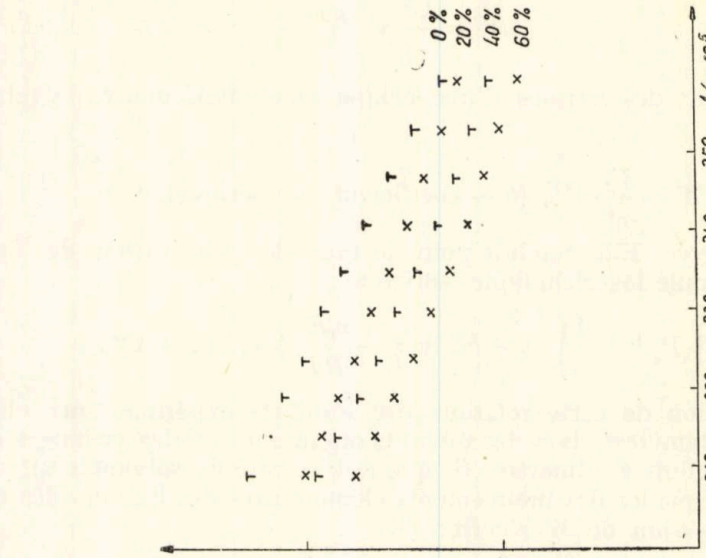


Fig. 11. — Acide polyacrylique—amino-9 acridine dans des mélanges eau—saccharose.

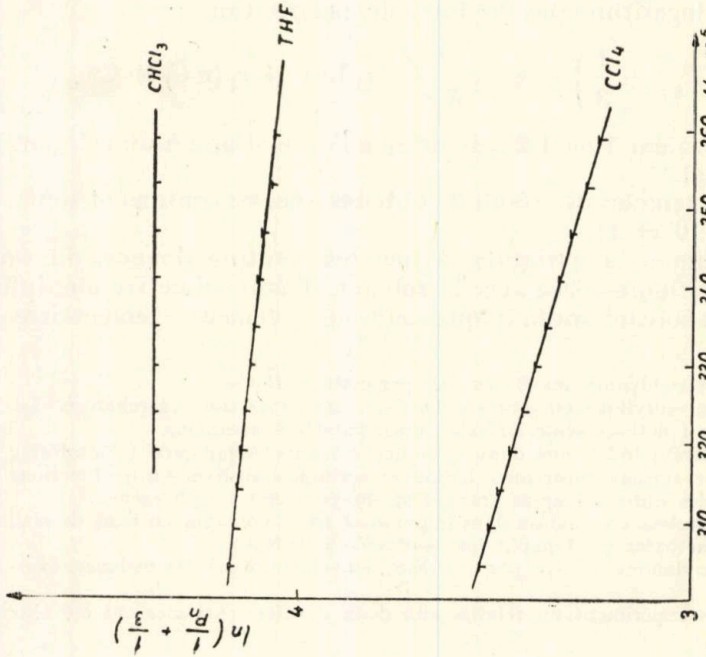


Fig. 10. — Polytétrahydrofuranne—amino-9 acridine en solution organique.

hypothèse a été contrôlée sur du polyoxyéthylène en solution dans divers solvants, en comparant la valeur de $(P_n^{-1} + 1/3)$ avec le facteur d'expansion

$$\alpha_\eta = \left[\frac{[\eta]}{[\eta]_H}\right]^{1/3}$$

de la chaîne et la température de précipitation, T_p. Les résultats, rassemblés dans le tableau 2, montrent qu'il existe une correspondance entre les valeurs du taux de polarisation et la qualité du solvant : a) dans un bon solvant ($\alpha_\eta \geqslant 1{,}25$), la valeur moyenne de $(P_n^{-1} + 1/3)$ est d'environ 150 ; b) dans un mauvais solvant ($\alpha_\eta < 1{,}25$) cette valeur est seulement de l'ordre de 30.

Tableau 2

Polyoxyéthylène ($M = 10\,500$)

	α_n	T_p °C	$\frac{1}{p_N} + \frac{1}{3}$	$\ln\left(\frac{1}{p_N} + \frac{1}{3}\right)$
Chloroforme	1,45	<5	106	4,663
Eau	1,33	<5	233	5,451
Benzène	1,32	<6	51,5	3,941
Dioxanne	1,31	9	144	4,969
Méthanol	1,26	9,5	268	5,590
Diméthyl–formamide		9,5	128	4,852
Eau–accharose 20%	1,26		105	4,654
Tétrachlorure de carbone	1,23	18,5	18,5	2,918
Eau–saccharose 60%	1,15		73	4,290
Eau–saccharose 60%	1,07		11	2,397
Toluène	~1,1	19,5	26,0	3,258
Méthyléthyl cétone		26,5		
Éther diméthylique du diéthylène glycol		29,5		

Ces résultats nous amènent à penser que la fréquence W est reliée à la conformation moyenne de la chaîne. Les mouvements élémentaires seraient d'autant plus nombreux que la chaîne serait plus dilatée.

En ce qui concerne l'énergie E qui intervient, il ne nous est pas possible, actuellement, d'identifier le mouvement qui lui est associé.

4. Conclusions

Les travaux rapportés ci-dessus montrent qu'il est possible, par simulation sur ordinateur, d'étudier le mouvement brownien d'une chaîne macromoléculaire flexible, tant du point de vue de l'évolution d'ensemble des

conformations que de l'analyse détaillée de certains processus tels que la diffusion des orientations des liaisons.

D'autre part, l'application à des solutions macromoléculaires de la nouvelle théorie de la polarisation de fluorescence [5] conduit à admettre que les mouvements élémentaires d'une chaîne ont une fréquence qui est indépendante de la viscosité du solvant, mais est affectée par la conformation moyenne de la chaîne.

Des études réalisées au laboratoire sur divers polyéthers [8] ont montré que la technique de polarisation de fluorescence est particulièrement sensible à la flexibilité des polymères et qu'elle permet également de détecter des transitions conformationneles relativement faibles.

Reçue le 4 II 1970

École supérieure de Physique et de Chimie,
Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Paris, France

BIBLIOGRAPHIE

1. Monnerie L., Geny F., J. Chim. Phys., 1969, **66**, pp. 1691, 1698, 1708.
2. de Gennes P. G., Physics (N.Y.), 1967, **3**, p. 37.
3. Rempp P., J. Chim. Phys., 1957, **54**, p. 432.
4. Perrin F., Ann. Phys., 1929, **12**, p. 169.
5. Dubois-Violette E., Geny F., Monnerie L., Parodi O., J. Chim. Phys., (sous presse).
6. Monnerie L., Gorin S., J. Chim. Phys., (sous presse).
7. Wahl Ph., Thèse de doctorat, Strasbourg, 1962.
8. Gorin S., Thèse de doctorat, Paris, 1969.

DINAMICA CONFORMAŢIONALĂ A LANŢURILOR MACROMOLECULARE FLEXIBILE

(Rezumat)

S-a efectuat o analiză a mişcării browniene a unui lanţ macromolecular flexibil, în soluţie, cu ajutorul unei metode de simulare tip Monte-Carlo, alegînd drept model un lanţ construit într-o reţea tetraedrică, supus unor mişcări elementare cu 1, 2, 3 sau 4 legături.

Pe cale experimentală fenomenul este studiat prin polarizarea de fluorescenţă a polimerilor în soluţie. Aplicarea unei teorii noi [5] conduce la concluzia că frecvenţa mişcărilor elementare ale lanţului, deci polarizarea de fluorescenţă, este independentă de vîscozitatea solventului; dimpotrivă, ea este legată de conformaţia medie a lanţului în solventul considerat.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Vectori generatori într-o reţea tetraedrică; exemplu de lanţ.
Fig. 2. — Reprezentarea unei mişcări elementare cu trei legături.
Fig. 3. — Reprezentarea unei mişcări elementare cu patru legături.
Fig. 4. — Reprezentarea mişcării unei legături terminale.
Fig. 5. — Mişcarea celei de a doua şi a penultimei legături.
Fig. 6. — Evoluţia lui R pentru lanţurile particulare G şi C; simularea fără mişcare cu patru legături.
Fig. 7. — Progresul orientărilor începînd de la vectorii extremi.
Fig. 8. — Progresul orientărilor începînd de la al doilea şi penultimul vector.
Fig. 9. — Schema măsurării polarizării de fluorescenţă.
Fig. 10. — Politetrahidrofuran—amino-9 acridina în soluţie organică.
Fig. 11. — Acid poliacrilic—amino-9 acridina în amestecuri apă—zaharoză.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 678.06

CATALYTIC PROPERTIES OF SYNTHETIC, NUCLEOPHILIC MACROMOLECULES

BY

C. G. OVERBERGER and J. C. SALAMONE

In honor of the 50th anniversary of Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU

1. Introduction

During the past few years we have been interested in the reactions of synthetic macromolecules with low molecular weight reagents (for reviews s. [1], [2]). These systems are of interest because of the analogies that could perhaps be drawn with enzymatic processes, and also because of the obvious interest in the unusual reactivities of macromolecules as compared to their low molecular weight analogs.

The solvolytic reactions of synthetic macromolecules with low molecular weight compounds are, in general, of two different types. In the first instance, if two low molecular weight ionic species are the reactive reagents, a charged polymer will tend to concentrate and/or repel one or both low molecular weight reagents in its vicinity, and, consequently, will either accelerate or inhibit the reaction. This type of macromolecule has not been found to alter the reaction rate of a neutral substrate. In the second case, if a charged polymer also contains catalytically active functions, the polymer itself, and not its gegenions, is able to react with either charged or neutral reagents.

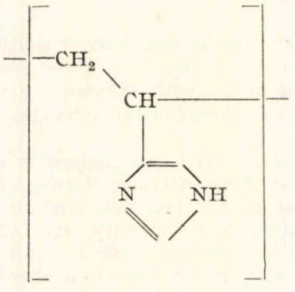
The enhanced or inhibited catalytic action of polyelectrolytes that contain no catalytically active functions on the reaction rates of similarly and/or oppositely charged, low molecular weight reagents have been studied by several workers [3] ... [9]. This type of polymeric reaction has been theoretically treated by considerations of the distribution of the electrostatic potential and by investigation of the primary salt effect.

It is apparent that reactions of macromolecules which contain pendent, nucleophilic functions are more closely related to enzymatic reactions than the former type of polyion. Although these synthetic, polymeric catalysts obviously lack the unique tertiary structure of enzymes, and that they usually lack any known secondary structure, it has been possible to achieve several analogies between natural (enzymic) and synthetic macromolecular systems. For example, it has been found that synthetic, polymeric systems can be characterized by (a) higher reactivities than corresponding monomeric systems (for a review s. [10]), (b) specificity of substrate hydrolysis, (c) competitive inhibition by compounds similar to the reactive substrate, [13], [14], (d) bifunctional catalysis involving the interactions of two pendent functional groups and substrate [1], [2], and (e) saturation (complexation) by high and low molecular weight reagents [4], [5], [13], [15]... [17].

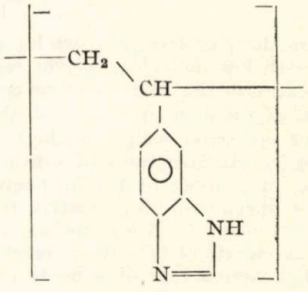
2. Cooperative Interactions

We have been interested in reactions of catalytically active imidazole containing macromolecules, since these types of polymers would presumably be related to hydrolytic enzymes, many of which possess an imidazole function at their active site. With this type of synthetic macromolecule one could expect that a charged group, such as an imidazolium ion, can serve as an electrostatic binding site for an oppositely charged substrate, and that the substrate would therefore be in a high local environment of neutral, catalytically active imidazole functions. This cooperative effect would lead to enhanced catalytic action.

An area of particular interest to us has been the elucidation of cooperative, multifunctional interactions between pendent, catalytic functions and a substrate. This type of cooperative reaction is believed to occur at the active site of an enzyme, and it is in part responsible for the enzyme's high catalytic efficiency. We have found that several types of bifunctional interactions can occur between pendent groups in poly-4(5)-vinylimidazole (I) or poly-5(6)-vinylbenzimidazole (II) and a reactive substrate. In our reaction rate studies it has been found that bifunctional interactions of the following types could occur:



(I)



(II)

1° Cooperative interaction of one neutral and one anionic pendent benzimidazole group in the poly-5(6)-vinylbenzimidazole catalyzed solvolysis of the anionic esters sodium 4-acetoxy-3-nitrobenzene-sulfonate (NABS, (III)) [18] and 3-nitro-4-acetoxybenzoic acid (NABA, (IV)) [12], [18] and the neutral ester *p*-nitrophenyl acetate (PNPA, (V)) [18] at high pH values.

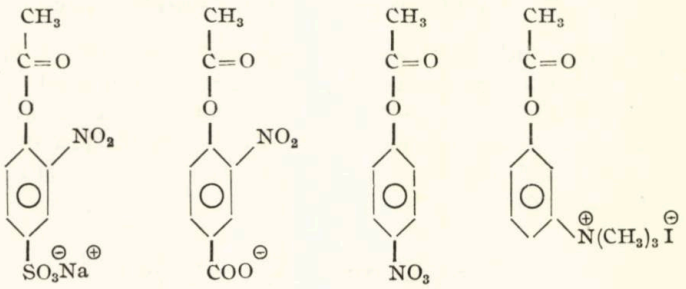
2° Cooperative interaction of two neutral, pendent imidazole groups in the poly-4(5)-vinylimidazole catalyzed solvolysis of PNPA [19], [20] at high pH values and of two neutral, pendent benzimidazole groups in the solvolysis of NABS [18] at intermediate pH values.

3° Cooperative interaction of one neutral and one protonated pendent imidazole group in the poly-4(5)-vinylimidazole catalyzed solvolyses of

NABA and NABS [12], [21] at intermediate pH values and in the poly-5(6)-vinylbenzimidazole catalyzed solvolyses of NABS [18] at low pH.

4° Cooperative interaction of one neutral, pendent imidazole group and one anionic, pendent phenol group in the copolymer of 4(5)-vinylimidazole and *p*-vinylphenol catalyzed solvolyses of PNPA, NABA, NABS and the positively charged ester 3-acetoxy-N-trimethylanilinium iodide (ANTI, (VI)) [21].

5° Cooperative interaction of one neutral, pendent imidazole group and one anionic, pendent carboxylate group in the copolymers of 4(5)-vinylimidazole and acrylic acid catalyzed solvolysis of ANTI [22]:



(III) (IV) (V) (VI)

For the last example, it had been thought that a cooperative electrostatic effect, involving the pendent imidazole and carboxylate groups, was responsible for the high catalytic efficiency with ANTI [23]. This copolymer was found to be a less effective catalytic than imidazole in solvolyzing PNPA and NABA. The selectivity of the imidazole—acrylic acid copolymer with ANTI was rationalized by an electrostatic attraction of the positively charged ester to the anionic carboxylate groups on the polymer, which thereby accumulate the substrate in a high concentration of nucleophilic imidazole functions.

This explanation was altered upon further investigation of the analogous system of 4(5)-vinylimidazole and vinylsulfonic acid with ANTI [21]. It was expected that if the carboxylate groups in the imidazole—carboxylic acid copolymers served only to attract the cationic ester to the polymer, then a copolymer of 4 (5)-vinylimidazole and vinylsulfonic acid should reveal a similar or greater reactivity. In fact, this behavior was not observed. It was found that while the solvolytic rate of ANTI reached a maximum value in the neighborhood of 47 mole % imidazole for the copolymer with acrylic acid, the copolymer with vinylsulfonic acid inhibited the reaction under similar conditions.

Since both of these copolymers showed a strong tendency for alternation, thereby leading to a similar structure of the chain backbone, it would appear that the carboxylate groups can participate in a nucleophilic

reaction with the positively charged substrate. In order to ascertain if a cooperative reaction with pendent imidazole functions were necessary for catalysis, or if the pendent carboxyl groups by themselves would be sufficient for catalysis, the solvolysis of ANTI in the presence of anionic polyacrylic acid was investigated. As expected, based on analogous systems, the solvolytic rate of ANTI was strongly inhibited by ionized polyacrylic acid. From these results, the cooperative interaction of a pendent, neutral imidazole group and a pendent, anionic carboxylate group on the substrate is very strongly supported.

3. Macromolecule—Substrate Complexation

The selectivity and efficiency of enzyme catalyzed reactions are in part dependent upon a complexation of the enzyme, followed by a catalytic reaction at the enzyme's active site. In its simplest form the kinetic expression for an enzymic reaction, which requires a saturation of the enzyme by an excess of substrate, can be represented by the Michaelis-Menten mechanism:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + Pr. \tag{1}$$

The mechanism is based on the assumption that the enzyme, E, reacts reversibly with the substrate, S, to form an enzyme—substrate complex, ES, which is then decomposed, giving back the free enzyme and a product or products, Pr.

The rate constants $(k_{-1} + k_2)/k_1$ are defined by the Michaelis constant K_m, and the constant k_2 is the turnover number. These constants are a measure of the catalyst's binding ability with substrate and the efficiency of the catalytic process, respectively.

Since all our previous studies had been second-order reactions, *i.e.*, first-order catalyst and first-order in substrate, we attempted to have a better comparison between our synthetic systems and enzymes by comparing the pertinent constants obtained from equation (1). The catalyst system chosen for this investigation was poly-4(5)-vinylimidazole, and the esters studies were PNPA and NABS, since their binding to the partially protonated polymer would be of a different nature [16]. The neutral ester PNPA, with no pronounced binding sites, could be expected to be attracted to the polymer chain by apolar interactions, whereas the negatively charged ester NABS would be strongly attracted to the protonated sites on the polymer chain principally by electrostatic forces.

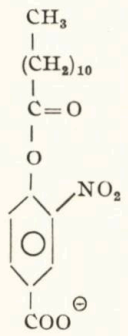
It was found that in the concentration ranges studied, no complexation occurred between PNPA and poly-4(5)-vinylimidazole. This indicated that in this system the apolar interactions were insufficient to accumulate

PNPA in the vicinity of the polymer chain. On the other hand, NABS very readily saturated the polymer, giving a kinetic system which could be rationalized by the Michaelis-Menten mechanism. A Michaelis constant of 3.8×10^{-4} M was obtained for this reaction. This value is of the same order as many enzymic reactions. However, the turnover number for this process was 0.21 min^{-1}, based on the fraction of neutral, catalytically active imidazole functions.

For a comparison of these values with those of the hydrolytic enzyme, α-chymotrypsin, which is believed to have imidazole at its active site, in the solvolysis of PNPA, K_m was determined to be 1.1×10^{-3} M and k_2 was 240 min^{-1} [15]. In regard to the efficiency of the synthetic, polymeric reaction it is noted that it is three-orders of magnitude less efficient than α-chymotrypsin.

4. Rapid Solvolytic Reactions

In order to further enhance the overall efficiency of a synthetic, polymeric reaction, we have investigated the solvolysis of the long-chain, anionic ester 3-nitro-4-dedecanoyloxybenzoic acid (NDBA, (VII)), an analog of NABA, catalyzed by poly-4(5)-vinylimidazole in solvents of varying ethanol content [24]. With this substrate we hoped to achieve a greater apolar interaction with the polymer because of the long hydrocarbon sequences involved.



(VII)

In Table 1 are some of the results we obtained from this investigation [25]. The efficiency factor $t_{1/2}\text{Im}/t_{1/2}\text{PVIm}$ is a measure of the times for half-solvolyses for imidazole and poly-4(5)-vinylimidazole, respectively. The solvolytic reactions of imidazole were found to be second-order processes in all solvent systems. The polymer catalyzed reactions were, however, considerably more complex. At ethanol contents of 60, 80, and 90%, the polymeric reactions were also second-order, and they were slightly more

Table 1*)

Effect of Ethanol—Water Solvent Composition on Poly-4(5)-vinylimidazole Catalyzed Solvolysis of NDBA

Ethanol Vol %	$\frac{t_{1/2}\ \text{Im}}{t_{1/2}\ \text{PVIm}}$	K_m M	k_2 min^{-1}
20	1 630	3.8×10^{-5} **)	11.4**)
30	1 730	3.1×10^{-4} **)	20.7**)
40	44.0	4.8×10^{-4} **)	0.032**)
		4.5×10^{-4} ***)	0.088***)
60	3.8	—	—
80	5.3	—	—
90	~14	—	—

*) All solutions were buffered at pH = 7.9 with 0.02 M tris (hydroxymethyl) aminomethane and hydrochloric acid; ionic strength = 0.02.
**) For [PVIm] > [NDBA].
***) For [NDBA] > [PVIm].

efficient than the monomeric processes. However, it is noted that the reactivity of poly-4(5)-vinylimidazole relative to imidazole increases dramatically at ethanol contents of 20... 40%. In fact, the rates of the reactions at 20 and 30% ethanol appear to be the largest reported for a synthetic, polymeric system.

These exceptionally large rate enhancements appear to be related to the „structuredness" of the solvent system. The addition of ethanol to water has been reported to increase the structuredness of the system, and the degree of structuredness reached a maximum in the region of 27% ethanol by volume at 25 °C [26], [27]. Another factor which is involved in the polymeric reaction, and which is lacking in the monomeric reaction, is the complexation of polymer and NDBA at ethanol contents in the region of 40% and less. These saturation effects could be achieved when either the varying polymer concentration was in excess of the fixed substrate concentration or *vice versa*.

For the Michaelis constants, it is seen that those values decrease with decreasing ethanol content. This is not unexpected since it can be assumed that the apolar interactions would increase in solvents containing a greater proportion of water, thereby leading to a greater degree of complexation.

Perhaps the most interesting aspect of this study are the turnover numbers which were determined. It is seen that a maximum rate occurs at 30% ethanol, and that this value of 20.7 min^{-1} is only one order of magnitude less than that obtained with α-chymotrypsin and the nonspecific substrate PNPA. On the other hand, the reactions obtained for two different conditions at 40% ethanol were extremely inefficient.

Further studies on these rapid polymeric catalyses will be reported in the near future.

5. Conclusions

In conclusion, the synthetic, nucleophilic polymers studied to date have revealed several very unusual features in their catalytic processes. Based on the results we have obtained previously, it should be possible to further enhance the overall reactivity of the polymeric systems.

Received the 30 III 1970

The University of Michigan,
Macromolecular Research Center,
Department of Chemistry,
Ann Arbor, Michigan, USA

REFERENCES

1. Overberger C. G., Salamone J. C., Accounts Chem. Res., 1969, **2**, p. 217.
2. Morawetz H., Svensk Kem. Tidski., 1967, **79**, p. 309.
3. Morawetz H., Shafer J. A., J. Phys. Chem., 1963, **67**, p. 1293.
4. Yoshikawa S., Kim O.-K., Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, **39**, p. 1729.
5. Morawetz H., Vogel B., J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, p. 563.
6. Morawetz H., J. Polymer Sci., 1960, **42**, p. 125.
7. Arcus C. L., Howard T. L., South D. S., Chem. Ind. (London), 1964, p. 1756.
8. Morawetz H., Overberger C. G., Salamone J. C., Yaroslavsky S., J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, p. 651.
9. Ise N., Matusi F., J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, p. 4242.
10. Morawetz H., *High Polymers*. Vol. **XXI**, Interscі. Publ., N. Y., 1965, Ch. **IX**.
11. Letsinger R. L., Savereide T. J., J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, p. 3122.
12. Overberger C. G., St. Pierre T., Vorchheimer N., Lee J., Yaroslavsky S., J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 296.
13. Letsinger R. L., Klaus I., J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 3380.
14. Overberger C. G., unpublished results.
15. Кирш Ю. Е., Кабанов В. А., Каргин Б. А., ДАН СССР, Химия, 1967, **177**, стр. 976.
16. Overberger C. G., Corett R., Salamone J. C., Yaroslavsky S.. Macromolecules, 1968, **1**, p. 331.
17. Aso C., Kunitake T., Shimada F., J. Polym. Sci., Part B, 1968, **6**, p. 467.
18. Overberger C. G., St. Pierre T., Yaroslavsky S., J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 4310.
19. Overberger C. G., St. Pierre T., Yaroslavsky S., Yaroslavsky C., J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, p. 1184.
20. Yuen P. S., Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, 1968.
21. Overberger C. G., Salamone J. C., Yaroslavsky S., J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 6231.
22. Overberger C. G., Maki H., Macromolecules, (in press).
23. Overberger C. G., Sitaramaiah R., St. Pierre T., Yaroslavsky S., J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 3270.
24. Overberger C. G., Morimoto M., Cho I., Salamone J. C., Macromolecules, 1969, **2**, p. 553.
25. Morimoto M., Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, 1969.
26. Franks F., *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*. F. Franks Ed., American Elsevier Publishing Co., Inc., N. Y., 1967, pp. 50—70.
27. Arnett E. M., In *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*. F. Franks Ed., American Elsevier Publishing Co., Inc., N. Y., 1967, pp. 105—128.

PROPRIETĂŢILE CATALITICE ALE MACROMOLECULELOR SINTETICE NUCLEOFILE

(Rezumat)

În ultimii ani autorii au studiat reacţiile macromoleculelor sintetice cu reactivii cu greutate moleculară scăzută.

Cercetările prezintă interes în special datorită analogiilor posibile ce pot fi făcute cu procesele enzimatice.

Din studiul prezentat se desprinde faptul că polimerii nucleofili cercetaţi prezintă cîteva trăsături neobişnuite în ce priveşte comportarea în procese catalitice. Din rezultatele obţinute se pare că este posibilă o valorificare viitoare a reactivităţii globale a sistemelor macromoleculare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 678.06

POLYMERIC ELECTRON DONOR—ACCEPTOR COMPLEXES

BY

G. SMETS, B. ZEEGERS and A. NAVARRE

Dedicated to Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU ot the occasion of his 50th anniversary.

1. Introduction

Molecular complexes have been used recently for the polymerization of vinylcarbazol [1] ... [4]. The nature of the initiation reaction mechanism has been controversed, and discussed by several authors [5] ... [13]. On the other hand, charge transfer complexes of carbazol derivatives show photosensitive conductivity properties and are therefore attractive [14], [15].

In order to enlarge our basic knowledge on polymeric charge transfer complexes and to broaden their application possibilities, EDA-complexes have been examined in which the donor molecule is a polymer molecule (poly-N-vinylcarbazol (PNVC), poly-2-vinylnaphthalene (P2VN), poly-2-naphthylidene (P2NL)) and compared to complexes with analogous low molecular weight compounds (N-ethylcarbazol (NEC), and 2-ethylnaphthalene (2EN)).

The electron acceptors were successively tetracyanoethylene (TCNE) 1. trinitrobenzene (TNB) and chloranil (CA).

Their solution complexation properties, i.e. stoechiometry, equilibrium constant, complexation enthalpy and ionisation energy, as well as their conductivity behavior in the solid state will be described in the present paper.

2. Experimentals

2.1. Reagents

1° N-Ethylcarbazol (NEC) has been crystallized three times from ethanol m.p. 69°C.

2° Poly-N-vinylcarbazol (PNVC) was prepared by radical polymerization at 80°C of 30 g monomer dissolved in 80 ml toluene under nitrogen

atmosphere during 6 hours in the presence of 0,2% azo-bis-isobutyronitrile (AIBN). The molecular weight was 30 000.

3° 2-Ethylnaphthalene (2EN) was purified by distillation in vacuo $E_{b\ 4m/m}$: 103 °C.

4° Poly-2-vinylnaphthalene (P2VN) has been prepared by radical polymerization at 80 °C of 15 g monomer dissolved in 30 ml benzene under nitrogen atmosphere during 3 days, in the presence of 0,08 g AIBN. The molecular weight was about 10 000

5° Poly-2-naphthylidene (P2NL) was prepared by decomposition in alkaline medium of the 2-naphthaldehyde-tosylhydrazon in water–benzene–methanol medium; the decomposition was carried out at 90 °C during 4 hours [16]. The molecular weight varied between 9 000 and 11 000.

6° Tetracyanoethylene (TCNE) was purified by four sublimations at 70 °C, under a pressure of 10^{-2} mm mercury.

Trinitrobenzene 1.3.5 (TNB) was a Carlo-Erba reagent (m.p. 121 °C); p. chloranil (CA) was a purissimum grade reagent Fluka A.G.

2.2. Preparation of Complexes

PNCV–TCNE complexes with a molar fraction PNVC, f_{PNVC}, equal to 0.6, 0.82 and 0.96, were prepared from benzenic solutions of PNVC and TCNE containing 0.0375, 0.075 and 0.015 *M* PNVC and 0.015, 0.075 and 0.02 *M* TCNE respectively. The solution mixtures are poured into twice their volume of *n*-hexane. The blue solid is filtered off, washed with hexane and dried. A 0.075 *M* TCNE solution does not precipitate in the same conditions.

A similar technique was used for the preparation of the other complexes PNVC–TNB and PNVC–CA ($f_{PNVC} = 0.87$ and 0.95 respectively), as well as the complexes P2VN–TCNE ($f_{P2VN} = 0.92$) and P2NL–TCNE ($f_{P2NL} = 0.82$).

NEC–TNB complex was prepared by dissolving 1.952 g NEC and 4.262 g TNB in 120 ml methanol. On cooling off the hot solution, red-orange crystals precipitate ($f_{NEC} = 0.52$).

NEC–TCNE complexes were obtained by heating the both components mixture at 100 °C during 15 minutes with an appropriate molar fraction of NEC. f_{NEC} was successively 0.25, 0.5, 0.15, 0.91 and 0.96. After cooling the mass was grinded and again heated for 30 minutes at the same temperature.

2.3. Spectrometric Data

UV and visible absorption spectra were recorded with a Cary 14 and a Perkin Elmer 137 UV spectrophotometers, IR absorption with a Perkin Elmer 21 and a Perkin Elmer 521 spectrophotometers. The NMR and ESR absorptions with a Varian Associates A-60 and V 4 500 10 A spectrometers respectively.

The molecular weights were det rmined with a vapor pressure osmometer Mechrolab model 310 A, or with a Fuoss-Mead osmometer.

2.4. Measurements of Electrical Conductivity

The products were previously severely dried by keeping one week on P_2O_5 in an Abderhalden apparatus. The pellets were pressed between gold sheets at 16 T/cm² during two hours. About 200 mg product was used.

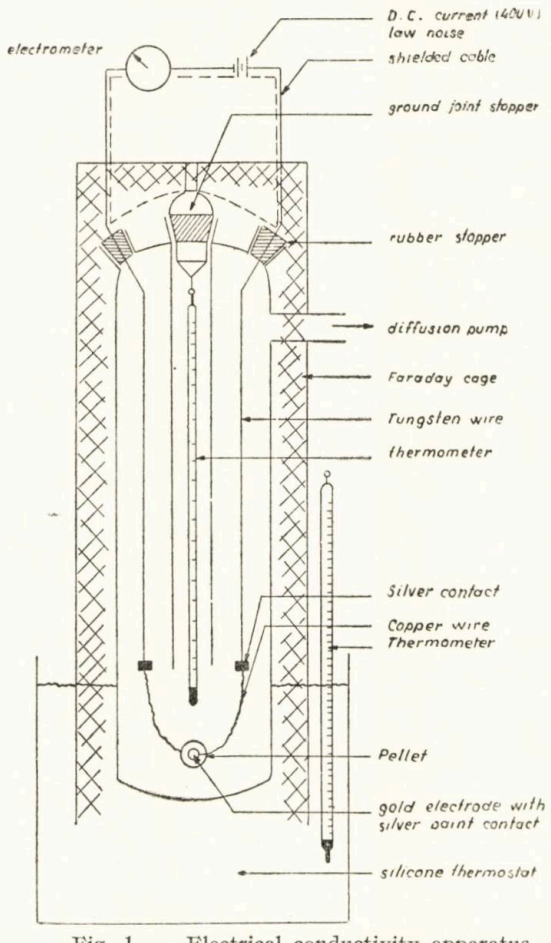


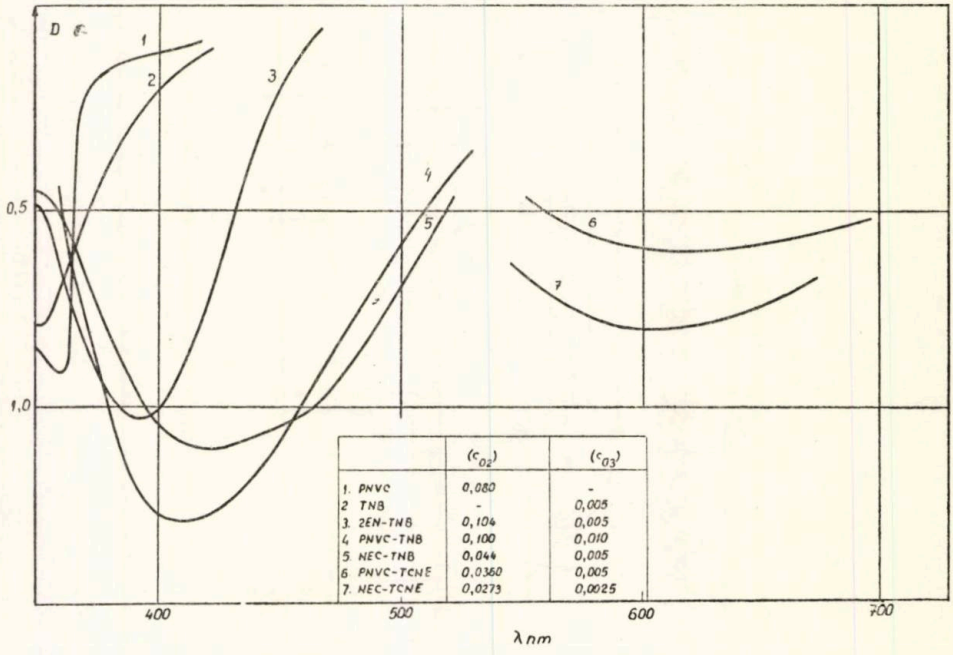
Fig. 1. — Electrical conductivity apparatus.

One drop of Doduco Auromal 4 silver paint was deposited on both sides of the pellet for assuring good electrical contact. The measurements were made under argon atmosphere; indeed, under vacuum, TCNE sublimates.

The differences between measurements under vacuum and argon are negligible. A constant 400 V D.C. was applied by means of a Regulated High Voltage Supply-Keithley-Model 240. The stream intensity was measured with an Keithley-610 BR-electrometer. The temperature was kept constant by a silicone oil thermostat. The scheme of the apparatus is given in the Fig. 1.

4. Experimental Results

The complexation of the polymers and their low molecular weight homologues with electron acceptors is always accompanied by the occurence of new absorption bands in the visible or ultraviolet spectrum. The corres ponding spectra are presented in Fig. 2...4. The complexes are stable in chloroformic solutions; indeed their optical densities remain constant with time.



	(c_{02})	(c_{03})
1. PNVC	0,080	-
2 TNB	-	0,005
3. 2EN-TNB	0,104	0,005
4. PNVC-TNB	0,100	0,010
5. NEC-TNB	0,044	0,005
6. PNVC-TCNE	0,0360	0,005
7. NEC-TCNE	0,0273	0,0025

Fig. 2. — Absorption spectra of EDA complexes of trinitrobenzene (TNB) and tetracyanoethylene (TCNE) at 25°C in chloroform.

In all the systems which were examined, only one type of complexes has been found; it corresponds to a 1/1 stoechiometry as determined by the method of J o b [17], in which the optical density of absorption is

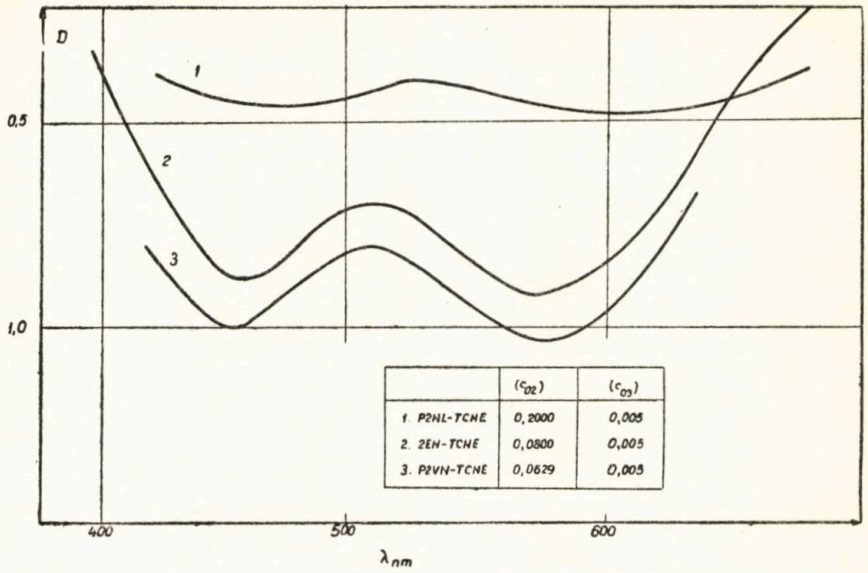


Fig. 3. — Absorption spectra of tetracyanoethylene (TCNE) EDA complexes in chloroform at 25°C.

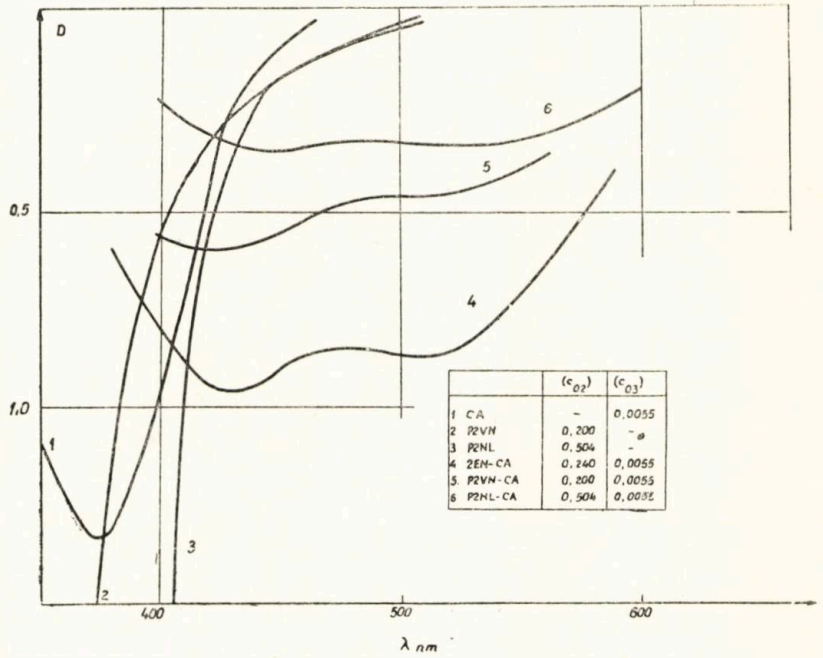


Fig. 4. — Absorption spectra of chloranil (CA) EDA complexes in chloroform at 25°C.

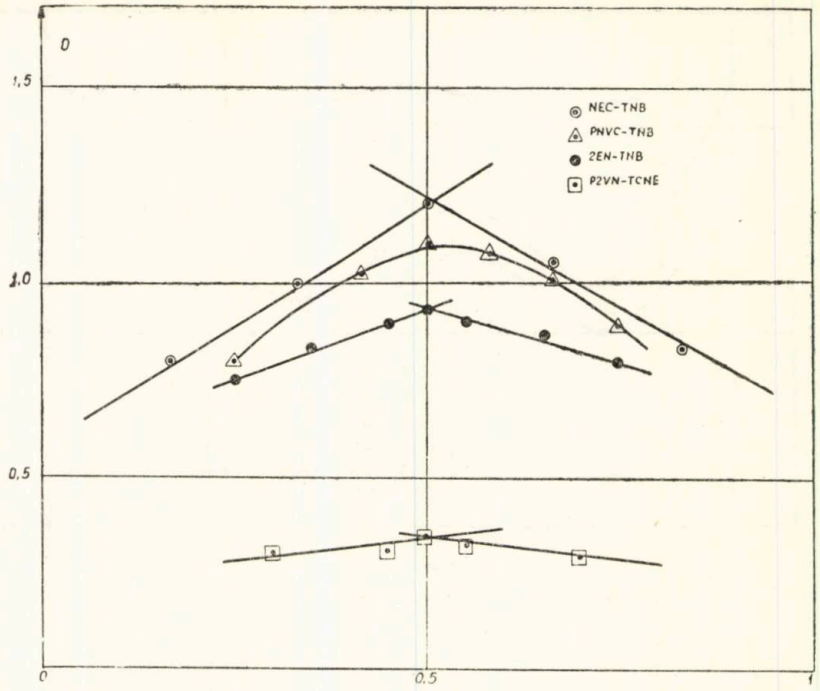


Fig. 5. — Determination of the stoechiometry of EDA-complexes (method of J o b).

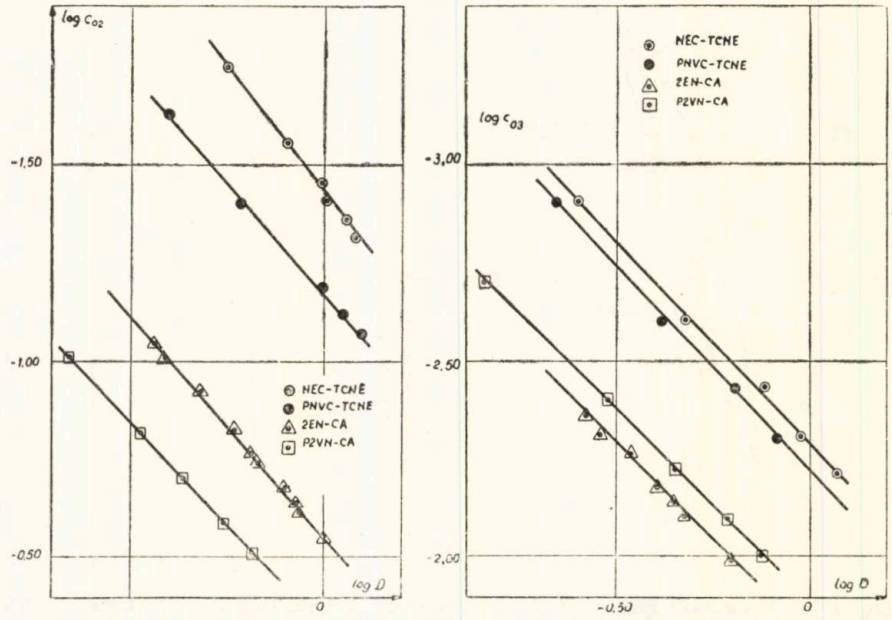


Fig. 6. — Determination of the stoechiometry of EDA-complexes (method of B r i e g l e b).

plotted against the molar fraction of one component. Fig. 5 shows indeed a maximum of the diagrams for 1/1 composition of the complexes.

In other cases the stoechiometry was determined using the general equation $D = \varepsilon K(C_{02})^m (C_{03})^n$, where D is the optical density, K — the complexation equlibrium constant and C_{02} and C_{03} — the intitial concentrations of acceptor and donor respectively. Keeping one of these concentrations constant, a plot of log D against log C_0 gives a slope equal to m (or n) [18]. This second method is ilustrated in Fig. 6.

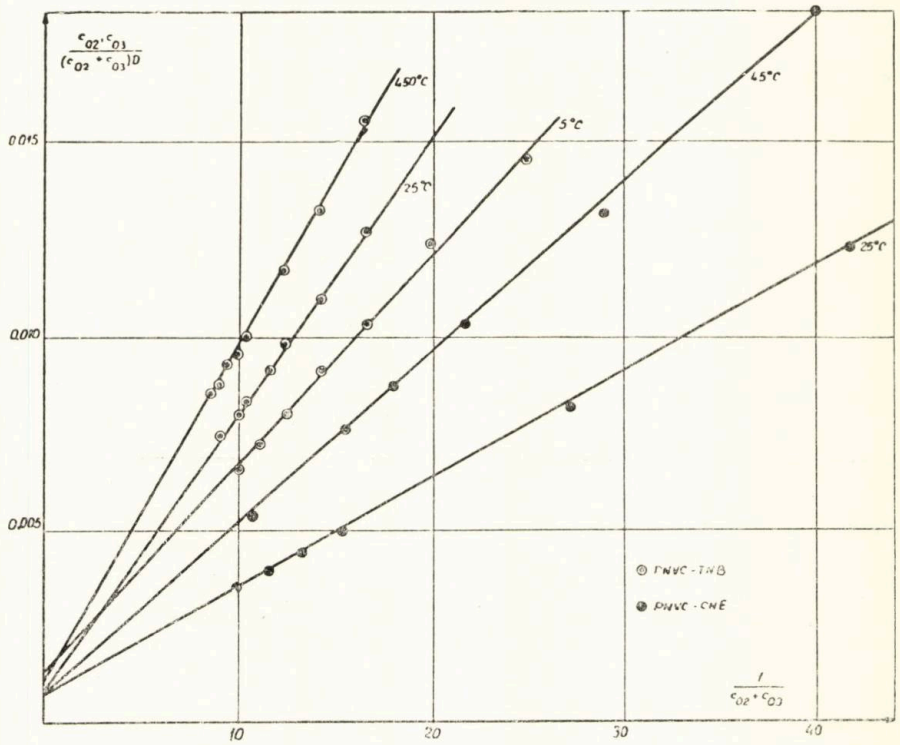


Fig. 7. — Determination of the complexation equilibrium constant (method of Benesi-Hildebrand).

The infrared spectra of the complexes are the superpositions of the spectra of the pure components, i.e. no chemical reaction occurs between them. On the other hand, e.s.r. signals were not detected; therefore the solid complexes are in their molecular nonradical ground state.

The complexation equilibrium constant, K, and the molar extinction coefficient of the complex, ε, were usually determined using the Benesi-Hildebrand relation [19], [20]. This method is illustrated in Fig. 7

for the poly-N-vinylcarbazol (PNVC) complexes with trinitrobenzene (TNB) and tetracyanoethylene (TCNE).

These values can also be obtained in the cases of TNB complexes, with n.m.r. spectrometry on the basis of the shift of the TNB-protons. If δ_0 is the shift of the pure TNB protons (431 ppm in chloroformic solution) and δ_{AD} the shift of the TNB protons in the pure complex extrapolated value) it can be shown indeed that following equation applies if the donor concentration $C_{02} \gg$ acceptor concentration C_{03}:

$$\frac{1}{\delta_0 - \delta_{obs}} = \frac{1}{\delta_0 - \delta_{AD}} + \frac{1}{\delta_0 - \delta_{AD}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C_{02}},$$

δ_{obs} being the experimentally observed proton shift [21] ... [25].

Fig. 8 shows the application of this method in the cases of poly-2-naphthylidene (P2NL) and poly-2-vinylnaphthalene (P2VN) with TNB as acceptor.

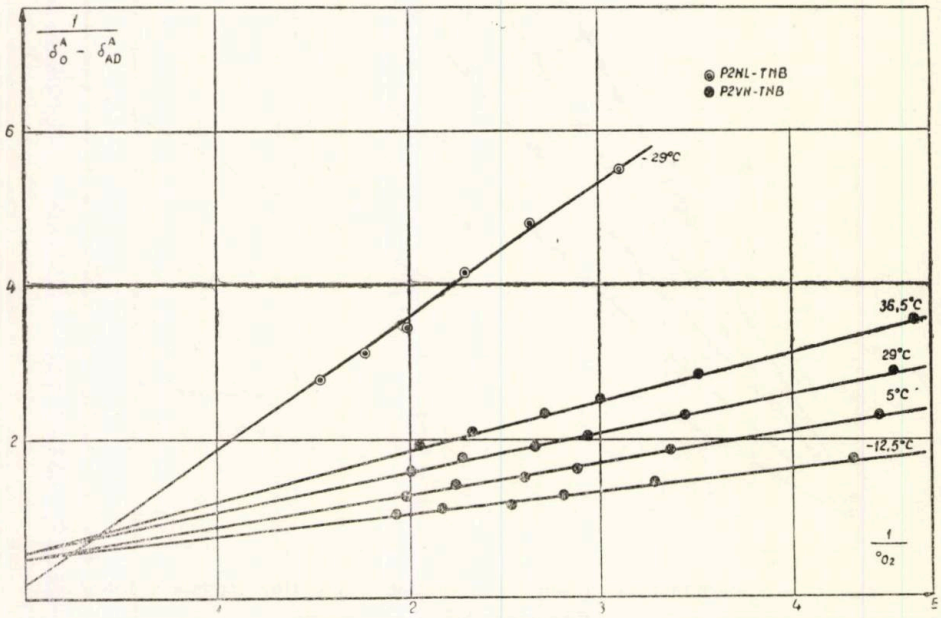


Fig. 8. — Determination of the complexation equilibrium constant by n.m.r. spectroscopy for TNB-polymer complexes.

The complexation enthalpies were determined from the values of the equilibrium constants at different temperatures.

On the other hand, the ionization energies of the donors were determined following the equation given by Briegleb and Czekalla [26]:

$$h\nu_{ct} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1},$$

where $h\nu_{ct}$ is the charge transfer energy corresponding to the λ_{max} of the absorption of the complex, I_D is the ionization energy of the donor, while C_1 and C_2 are experimental constants, characteristic of the acceptor.

Finally the electrical conductivity σ and its activation energy E were determined on the basis of the following equations:

$$\sigma = \frac{Ie}{VS} \quad \text{and} \quad \sigma = \sigma_0 R^{-E/kT},$$

relating σ with the current intensity I, the difference of potential V, the thickness of the pellet e and the surface of the gold electrodes S.

The complete set of data has been summarized in Tables 1 ... 3.

Table 1

Electron Donor-Acceptor Complexation Equilibrium Constant, Complexation Enthalpy and Donor Ionization Energy

Complex	λ_{max} Å	ε $mole^{-1}.cm^{-1}$	$\delta_0 - \delta_{AD}$ p.p.m.	K $mole^{-1}$	Temperature °C	ΔH Kcal/mole	I_D ev	Remark
NEC–TNB	4 250	1 320	—	6.96	+ 5			
		1 295	—	4.94	+25	−2.85	7.65	**)
		1 320	—	3.62	+45			
		—	2.016	5.48	−30			
		—	1.956	4.05	− 9.5			
		—	1.956	2.88	+ 5	−1.69		
		—	1.821	2.75	+23			
		—	1.675	2.57	+37			
PNVC–TNB	4100...	760	—	2.46	+ 5			
		960	—	1.50	+25	−3.55	7.73	**)
	4 200	1 060	—	1.09	+45			
		—	2.793	0.74	−25			
		—	2.710	0.62	−14.5	−1.75		
		—	2.597	0.50	+ 5			
NEC–TCNE	6 000	1 460	—	10.80	+25	−4.88	7.87	
		1 485	—	6.41	+45			
PNVC–TCNE	6 200	1 245	—	2.95	+25	−4.45	7.80	
		1 265	—	1.83	+45			
NEC–CA	5 375	1 350	—	1.94	+20			
		1 330	—	1.71	+30	− 2.35	7.79	*)
		1 300	—	1.50	+40			
PNVC–VA	6 000	950	—	0.94	+20			
		970	—	0.76	+30	−3.20	7.52	*)
		940	—	0.66	+40			

*), **) See Table 2

Table 2

Electron Donor-Acceptor Complexation Equilibrium Constant, Complexation Enthalpy and Donor Ionization Energy

Complex	λ_{max} Å	ε $mole^{-1} . cm^{-1}$	$\delta_0 - \delta_{AD}$ p.p.m.	K $mole^{-1}$	Temp. °C	ΔH Kcal/mole	I_D ev	D_1/D_2	Remark
2 EN–TNB	3 950	722	—	4.04	+25	−2.30	7.89	—	**)
		698	—	3.47	+45				
		—	1.579	2.36	−23				
		—	1.547	1.54	− 5				
		—	1.540	1.32	+15	−1.84			
		—	1.451	1.11	+36.5				
P2VN–TNB	3900...	—	2.041	1.95	−12,5				
	4 000	—	2.066	1.25	+ 5				
		—	1.718	1.20	+22	−2.35	7.89	—	***)
		—	1.686	0.95	+36.5				
P2NL–TNB	4 200	—	(71.828)	(0.008)	−29	—	7.69	—	***) ******
2EN–TCNE	5 850 and 4 625	890	—	3.61	+25	−2.75	7.92	1.03	****)
		870	—	2.62	+45				
P2VN–TCNE	5 875 and 4 557	1 230	—	3.02	+25	−3.83	7.91	1.11	****) **)
		1 320		1.72	+45				
P2NL–TCNE	6 250 and 4 725	790	—	0.64	+25	−3.00	7.73	1.13	****) **)
		830	—	0.46	+45				
2EN–CA	5 060 and 4 280	1 110	—	0.70	+25	−1.90	7.91	0.89	****) **)
		1 065	—	0.57	+45				
P2VN–CA	5 100 and 4 200	960	—	0.45	+25	−2.67	7.93	—	****) **) ******)
		1 020	—	0.34	+45				
P2NL–CA	5 200 and 4 400	690	—	0.17	+25	−1.75	7.88	0.97	****) **)
		730	—	0.14	+45				

*) See [10].

**) At the λ_{max} of absorption of the complex, one (or both) components absorbed slightly; therefore, a reference cell was used containing the same concentration of this component as the cell with the solution of complex. Consequently, the absolute values of the physical constants may be somewhat affected; their relative values and the comparison between the polymeric and the low molecular weight compound complexes remain valid. As may be seen in the Figs. 1 ... 3, pure TNB, CA, PNVC, P2VN and P2NL absorb in the same region as the complexes.

***) For these complexes, it has not been possible to evaluate K and ε by the Benesi-Hildebrand relation on account of the strong absorption of both components at the λ_{max} of absorption of the complex.

****), *****), ******) See Table 3.

Table 3

Electric Conductivity of EDA-Complexes of Tetracyanoethylene (TCNE)

Products	Donor molar fraction	σ at 25°C $ohm^{-1}cm^{-1}$	E ev	σ_0 $ohm^{-1}cm^{-1}$
TCEN	—	1.0×10^{-13}	0.82	6.3×10^{-2}
poly-N-vinylcarbazol (PNVC)	—	2.1×10^{-17}	0.59	2.2×10^{-7}
N-ethyl-carbazol (NEC)	—	3.2×10^{-16}	1.88	$2.4 \times 10^{+16}$
poly-2-vinyl-naphtalene (P2VN)	—	1.3×10^{-17}	0.57	4.0×10^{-8}
poly-2-naphtylidene (P2NL)	—	2.6×10^{-17}	0.30	2.9×10^{-12}
2-ethyl-naphtylidene (2EN)	—	—	—	—
PNVC—TCNE	0.60	3.2×10^{-13}	0.79	8.3×10
PNVC—TCNE	0.82 ± 0.01	8.9×10^{-14}	0.80	4.9×10
PNVC—TCNE	0.96 ± 0.01	9.5×10^{-15}	0.84	1.7×10
NEC—TCNE	0.25	7.1×10^{-13}	1.58	$4.7 \times 10^{+15}$
NEC—TCNE	0.50	2.8×10^{-12}	1.23	$1.9 \times 10^{+9}$
NEC—TCNE	0.75	1.3×10^{-12}	1.22	$5.4 \times 10^{+8}$
NEC—TCNE	0.91	1.2×10^{-13}	1.23	$7.4 \times 10^{+7}$
NEC—TCNE	0.96	2.8×10^{-14}	1.83	$3.0 \times 10^{+17}$
P2VN—TCNE	0.92 ± 0.01	1.2×10^{-17}	0.15	4.1×10^{-13}
P2NL—TCNE	0.82 ± 0.01	3.3×10^{-17}	0.26	8.7×10^{-15}

****) When the complexes showed two absorption bands which overlapped one on another, the true values of optical density at one λ_{max} could not be evaluated. A comparative study between different complexes remains however possible. D_1 and D_2 are the optical densities at the highest and lowest λ_{max} respectively. The extinction coefficient as indicated in the results is that calculated from the D_1 value.

*****) D_1/D_2 cannot be determined on account of the strong absorption of the components at the lowest.

******) On account of its very low value, K of this complex is very unaccurate.

4. Discussion

4.1. Comparison between Polymeric and Model Complexes

The absorption maximum wave length λ_{max} of polymeric complexes are usually higher than those of their low molecular weight homologues; moreover, λ_{max} of poly-2-naphthylidene complexes $\left(\begin{matrix}-CH- \\ | \\ C_{10}H_7\end{matrix}\right)_x$ are higher than those of poly-2-vinyl-napthalene $\left(\begin{matrix}-CH_2-CH \\ | \\ C_{10}H_7\end{matrix}\right)_y$:

$$\lambda_{max_{PNVC}} > \lambda_{max_{NEC}}, \quad \lambda_{max_{P2NL}} > \lambda_{max_{P2VN}} > \lambda_{max_{2EN}}.$$

This statement becomes difficult to be verified experimentally when the components and complexes aborb in the same region.

Considering that λ_{max} depends from the ionization energy I_D of the electron donor, it must be admitted that the lower ionization energy of the polymeric complexes is related to the higher electron density in the polymeric systems.

Indeed, the mean values calculated from the data of the tables ar $I_{NEC} = 7.77$ ev and $I_{PNVC} = 7.68$ ev, $I_{2EN} = 7.92$ ev, $I_{P2VN} = 7.80$ ev. Similar values are mentioned in the litterature [28] ... [37]; carbazol derivatives are stronger donors than naphthalene ones on account of the presence of the N-heteroatom in the ring [38].

While the complexes of PNVC and NEC with the different electron acceptors and the complexes of 2EN, P2VN and P2NL with TNB show only one absorption band, the complexes of 2EN, P2VN and P2NL with TCNE and CA show two absorption bands. It is however possible that for the first ones a second band also exists at a shorter wave length, but should be not detectable on account of the strong absorption of both components in the same region. The occurrence of these two absorption bands is related with the existence of two different molecular orbitals, and consequently two different ionization energies [34], [39], [40], [45] ... [47].

The equilibrium constants are for polymeric complexes always smaller than for complexes of their low molecular weight homologues. Moreover, the equilibrium constants of the P2VN complexes are greater than those of the P2NL complexes.

This statement remains also valid, when K is determined by magnetic nuclear resonance.

One can write:

$$K_{NEC} > K_{PNVC}, \quad K_{2EN} > K_{P2VN} > K_{P2NL},$$

and there is no apparent correlation between the equilibrium constant and the ionization energy of the donor, neither the molar extinction coefficient of the complex itself.

The results are easily interpreted if one assumes that the equilibrium constants depend strongly on steric effects [30] ... [32], [41].

Except for the 2EN—TCNE complex, the molar extinction coefficient decreases in the following order:

$$\varepsilon_{NEC} > \varepsilon_{PNVC}, \quad \varepsilon_{2EN} > \varepsilon_{P2VN} > \varepsilon_{P2NL}.$$

Assuming that the extinction coefficient depends mainly from the absorption probability and the geometry of the complexes, it must be admitted that this probability is more favourable for low molecular compounds than for polymers.

The n.m.r. proton shifts differences $(\delta_0 - \delta_{AD})$ are greater for the polymeric complexes than for the model compounds complexes:

$$(\delta_0 - \delta_{AD})_{PNVC} > (\delta_0 - \delta_{AD})_{NEC},$$

$$(\delta_0 - \delta_{AD})_{P2NL} > (\delta_0 - \delta_{AD})_{P2VN} > (\delta_0 - \delta_{AD})_{2EN}.$$

This difference is greatest when the ionization energy of the donor is smaller.

The discrepancies between the values of the equilibrium constants determined by the spectroscopic method of Benesi-Hildebrand compared with those obtained by n.m.r. are still questionable. It is known that the Benesi-Hildebrand method has a limited validity depending on the relative concentration of donor [42]. Some authors even have criticized its validity with respect to molecular complexes [43], [44].

It is however impossible to draw definite conclusions from the experimental results described in the present paper.

4.2. Comparison between the acceptors

The different electron acceptor properties of different substances can also be compared when they are compared with a given donor. λ_{max} of the TCNE complexes are at the highest, those of the TNB complexes at the smallest wave-length:

$$\lambda_{max_{TCNE}} > \lambda_{max_{CA}} > \lambda_{max_{TNB}}.$$

These variations agree with the differences of electroaffinity of the electron acceptors [18].

On the other hand, no significant variations were found in the values of the equilibrium constants and molar extinction coefficients on account of the great importance in this respect of the geometric structure of the acceptors.

As mentioned above complexes of TCNE and CA with naphthalene derivatives present two absorption bands. It was found that the ratio D_1/D_2 is greater than unity for the TCNE and smaller than unity for the CA complexes, although one would expect [45] ... [50] that the first transition from the donor to the acceptor should have a greater probability than the second one.

The discrepancy for the CA complexes may be due either to the residual absorption of pure CA at the second λ_{max} wave-length, to a different relative orientation of the donor and acceptor to each other when the acceptors changes, leading to greater relative transition intensity for the second filled molecular orbital, or to both effects simultaneously.

4.3. Complexes in the solid state

From $-5°C$ to $+70°C$, the solid compounds as well the complexes as their components act as semiconductors. Indeed, $\log \sigma$ is a linear function of the inverse of the temperature.

The PNVC—TCNE and NEC—TCNE complexes show a greater electrical conductivity than the P2VN—TCNE and P2NL—TCNE complexes. The presence of an heteroatom in the donor should increase the electrical conductivity; it corresponds to the smaller ionization energy of the carbazol derivatives compared to the naphthalene ones, assuming a similar geometry for the structure of the complexes.

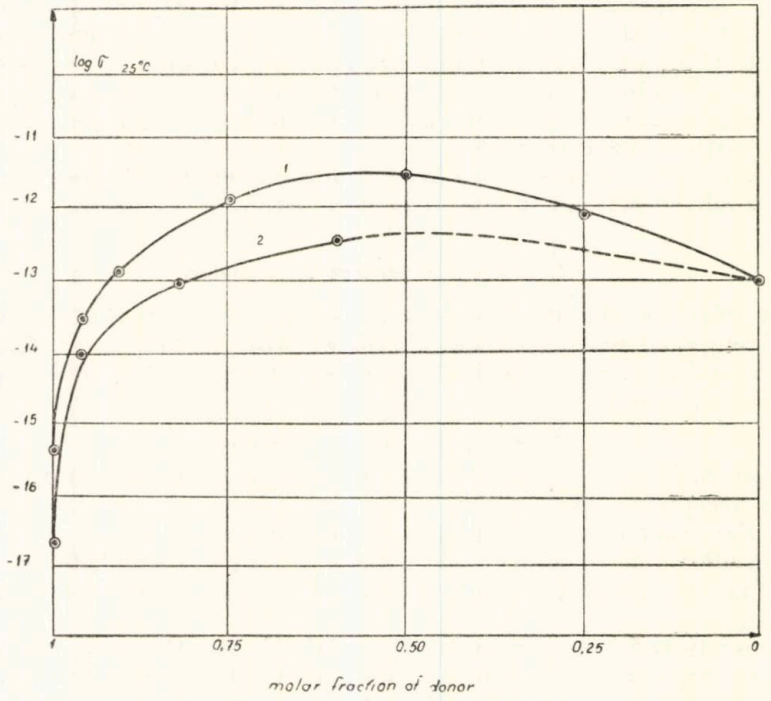


Fig. 9. — Electric conductivity of TCNE with N-ethylcarbazol (curve *1*) and poly-N-vinylcarbazol (curve *2*) at 25°C; influence of the molar fraction of the donor.

The complexation increases the conductivity in the case of the PNVC—TCNE and NEC—TCNE complexes, likely, because the charge carriers are easier formed. This influence is clearly shown when the conductivity is plotted in function of the concentration of the components (Fig. 9), the conductivity passing through a maximum. It seems, therefore, reasonable to assume that molecular complexes are better conductors than their pure components. Moreover, the maximum value at a molar fraction 0,5 confirms the 1/1 stoechiometry of the solid complexes. It can also be seen that the activation energy of these complexes lies between the activation energies of both pure components.

Finally, the results indicate that the electrical conductivities and their activation energies are smaller for the polymers than for the low molecular weight compounds.

If one considers that the conductivity can be influenced by the charge carriers density and the charge mobility, both effects could act simultaneously and be responsible for the decrease of conductivity of the polymers.

One of the authors is indebted to Ethyl Corporation, Bâton Rouge, Louisiana, for a graduate student fellowship (B.Z.).

The authors acknowledge finantial support from the National Research Scientific Foundation (N.F.W.O. Brussels).

Received the 4 II 1970

Laboratory of Macromolecular Chemistry,
University of Louvain,
Belgium

REFERENCES

1. Scott H., Miller G. A., Labes M. M., Tetrahedron Letters, 1963, **17**, p. 1073.
2. Eilinger L. P., Polymer, 1964, **5**, p. 559.
3. Eilinger L. P., Polymer, 1965, **6**, p. 549.
4. Eilinger L. P., Chem. Ind., 1963, p. 1982.
5. Takahura K., Hayashi K., Okamura S., Nippon Moshasen Kobunski Kenykyn Kyakay Menyo, 1964, **6**, p. 205.
6. Nomori H., Hatano M., Kambara S., J. Polymer Sci., 1966, **B4**, p. 261.
7. Pac I., Plesch P. H., Polymer, 1967, **8**, p. 237.
8. Barrabes-Riender J. M., Brown G. R., Pepper D. C., Polymer, 1969, **10**, p. 327.
9. Tazuke S., Okamura S., J. Polym. Sci., 1968, **B6**, p. 173.
10. Tazuke S., Asai M., Ikeda S., Okamura S., J. Polym. Sci., 1967, **B5**, p. 453.
11. Tazuke S., Okamura S., J. Polym. Sci., 1969, **A1**, p. 715.
12. Matsuume T., Akana Y., Tanabe K., Fujinatsu M., Mikaure H., Chem. Comm., 1969, p. 189.
13. Gumbs R., Penczek S., Jagur-Grodzinki J., Szwarc M., Macromolecules, 1969, **2**, p. 77.
14. Sharp J. H., J. Phys. Chem., 1967, **71**, p. 2587.
15. Hoegl H., J. Phys. Chem., 1965, **69**, p. 755.
16. Smets G., Pure a. Appl. Chem., 1967, **15**, p. 525.
17. Job P., C.R. Acad. Sci., Paris, 1925, **190**, p. 928.
18. Briegleb G., *Elektronen—Donator—Acceptor-Komplex.* Springer Verlag, Berlin, 1961, S. 200.
19. Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**.
20. Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, p. 2703.
21. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Chem. Phys., 1955, **23**, p. 1244.
22. Becker E. D., Liddel U., Shoolery J. N., J. Mol. Spectrosc., 1958, **2**. p. 1.
23. Berkeley P. J., Hanna M. W., J. Phys. Chem., 1963, **67**, p. 846.
24. Foster R., Fyfe C. A., Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, p. 1626.
25. Hanna M. W., Ashbaugh A. L., J. Phys. Chem., 1964, **68**, p. 811.
26. Briegleb G., Czekalla J., Z. Elektrochem., 1959, **63**, p. 6.
27. Campus F., Thèse de doctorat, Louvain, 1967.
28. Slough W., Trans. Faraday Soc., 1962, **58**, p. 2360.
29. Parrod J., Rempp P., Knoesel R., C. R. Acad. Sci., Paris, 1964, **259**, p. 1121.
30. Balogh V., Thèse de doctorat, Louvain, 1964.
31. Taniguchi A., Kanda S., Nogaito T., Kusabayashi S., Mikawnand H., Ito K., Bull. Chem. Soc. Japan., 1964, **37**, p. 1386.

32. Rembaum A., Hermann A. M., Haack R., J. Polym. Sci., 1968, **A1**, *6*, p. 1955.
33. Kryszewski M., Polymer Letters, 1966, *4*, p. 233.
34. Kuroda H. et al., J. Chem. Phys., 1962, **36**, p. 457.
35. Merrifield R. E., Phillips W. D. J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, p. 2778.
36. Sharp J. H., J. Phys. Chem., 1966, **70**, p. 584.
37. Cooper A. R. et al., Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, p. 18.
38. Ellis D. W., Solomon D. S., J. Chem. Phys., 1967, **46**, p. 3497.
39. Mulliken R. S., Rec. Trav. Chim., 1956, **75**, p. 845.
40. Foster R., Thomson T. J., Trans. Faraday Soc., 1963, **59**, p. 296.
41. Kryszewski M., Acta Phys. Pol., 1964, **26**, p. 443.
42. Person W. B., J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 167.
43. Emslie P. H. et al., Tetrahedron, 1965, **21**, p. 2843.
44. Foster R., Matheson I. B. C., Spetrochim. Acta, 1967, **23A**, p. 2037.
45. Slough W., Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, p. 408.
46. Slough W., Trans. Faraday Soc., 1963, **59**, p. 2445.
47. Kuroda H. et al., Bull. Chem. Soc. Japan. 1966, **39**, p. 1842.
48. Kuroda H. et al., J. Mol. Spectrosc., 1967, **22**, p. 60.
49. Isaacs N., J. Chem. Soc. (B), 1966, p. 1053.
50. Kuroda H. et al., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 6056.

COMPLECŞI MACROMOLECULARI DONORI—ACCEPTORI DE ELECTRONI

(Rezumat)

S-a făcut o comparaţie între proprietăţile de transfer de sarcină a mai multor complecşi în care donorul a fost un polimer şi homologii săi inferiori.

Drept electrono-donori s-au folosit: poli-N-vinilcarbazolul (PCNV), N-etilcarbazolul (NEC), poli-2-vinilnaftalenul (P2VN), poli-2-naftilidena (P2NL) şi 2-etilnaftalena (2EN).

Drept acceptori de electroni s-au folosit: 1,3,5-trinitrobenzenul (TNB), *p*-cloranilul (CA) şi tetracianetilena (TCNE).

S-au determinat în soluţii de cloroform: λ_{max} a benzilor de absorbţie caracteristice complecşilor, coeficienţii molari de extincţie, constantele de echilibru la diferite temperaturi, entalpiile de formare ale complecşilor şi energiile de ionizare ale donorilor.

În cazul complecşilor de TCNE s-au determinat conductibilităţile electrice în stare solidă la diferite temperaturi ca funcţii de fracţiunea molară a componenţilor şi s-au evaluat energiile de acţionare corespunzătoare conductibilităţii electrice.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Aparatul de determinare a conductibilităţii.

Fig. 2. — Spectrele de absorbţie ale complecşilor EDA ale trinitrobenzenului (TNB) şi tetracianetilenei (TCNE) la 25°C în cloroform.

Fig. 3. — Spectrele de absorbţie ale complecşilor (TCNE) EDA în cloroform la 25°C.

Fig. 4. — Spectrele de absorbţie ale complecşilor (CA) EDA în cloroform la 25°C.

Fig. 5. — Determinarea stereochimiei complecşilor EDA (metoda Job).

Fig. 6. — Determinarea stereochimiei complecşilor EDA (metoda Brieglеb).

Fig. 7. — Determinarea constantei echilibrului de complexare (metoda Benesi-Hildebrand).

Fig. 8. — Determinarea constantei echilibrului de complexare a complecşilor TNB — polimer prin spectroscopie R.M.N.

Fig. 9. — Conductibilitatea electrică a TCNE cu N-eltilcarbazol (curba *1*) şi poli-N-vinilcarbazol (curba *2*) la 25°C; influenţa fracţiunii molare a donorului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 669.21 ; 661.8...371.

STUDIUL FENOMENELOR DE ADSORBŢIE ÎN PROCESUL DE CIANURARE A MINEREULUI AURIFER TIP BAIA DE ARIEŞ

DE

Acad. RALUCA RIPAN şi N. PASCU

1. Introducere

Din minereurile aurifere tip Baia de Arieş, aurul se extrage cu randamente nesatisfăcătoare, prin flotare urmată de cianurare. În lucrările anterioare [1] ... [4], noi am stabilit parţial cauzele care conduc la extracţii scăzute de aur şi am indicat parametrii optimi de cianurare.

Lucrarea de faţă studiază adsorbţia dicianoauratului de sodiu $[Au^*(CN)_2]^-$ marcat cu ^{198}Au, pe materialul rezultat de la flotaţie, ca steril final, în mediu apos la raportul solid : lichid 1 : 2,33, în absenţa şi în prezenţa următorilor reactivi, în funcţie de concentraţie: cianură de sodiu, hidroxid de calciu, clorură de sodiu şi carbonat de sodiu.

2. Partea experimentală

Pentru efectuarea acestui studiu s-au preparat următoarele soluţii: a) dicianoauratul de sodiu, marcat cu aur radioactiv 198 (0,10047 g Au/100 ml), b) cianură de sodiu 2%, c) hidroxid de calciu 1%, d) clorură de sodiu 2,33%, e) carbonat de sodiu 2,11%.

Probele de minereu, de cîte 10 g, au fost tratate cu aceste soluţii prin diluare şi final s-a marcat fiecare probă cu $[Au^*(CN)_2]^-$ radioactiv ($1{,}004.10^{-4}$ g Au/0,1 ml). Raportul solid : lichid este de 1 : 2,33. Conţinutul în aur marcat al fiecărei probe este de 10 g/t. Toate probele au fost puse în fiole Erlenmeyer a 100 ml, care s-au agitat la anumite intervale de timp, 24 de ore, pentru a favoriza stabilirea echilibrului de adsorbţie a $[Au^*(CN)_2]^-$ şi saturarea. Paralel s-au pus etaloane pentru fiecare serie de probe de cercetat. Probele etalon erau constituite din acelaşi volum de soluţie de reactivi ca şi probele de cercetat, fără minereu. Măsurarea adsorbţiei $[Au^*(CN)_2]^-$ s-a efectuat pe volume egale de soluţie de cercetat şi

etalon, cu ajutorul unui numărător nuclear tip VAG—20A, prevăzut cu un contor Geiger-Müller, tip VAZ—113, $\beta - \gamma$, 35 mg/cm^2. Probele s-au măsurat în condiții geometrice identice și li s-a efectuat corecția de fond.

Adsorbția $[Au^*(CN)_2]^-$, pe suportul de minereu, s-a calculat în procente, utilizînd relația [5]:

$$a = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100,$$

unde: a — adsorbția $[Au^*(CN)_2]^-$ pe materialul de cercetat, [%], A_1 — activitatea probei etalon, [p/min], A_2 — activitatea probei de cercetat, [p/min].

3. Discuția și interpretarea rezultatelor

Din tabelul 1 rezultă că media adsorbției procentuale a $[Au^*(CN)_2]^-$, marcat, pe minereu, în soluție apoasă, în absența completă a reactivilor care se utilizează obișnuit în procesul de cianurare, este de 10,10%.

Tabelul 1

Adsorbția $[Au^*(CN)_2]^-$ *pe minereu aurifer de Baia de Arieș, în apă*

Nr. probei	Minereu g	$[Au^*(CN)_2]^-$	pH	Activitate etalon soluție p/min	Activitate probă soluție p/min	Adsorbția pe minereu $a=\frac{A_1 - A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbției pe minereu %
1	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	1 345	1 222	9,14	
2	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,55	1 345	1 210	10,03	
3	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	1 345	1 197	11,00	
4	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,60	1 345	1 221	9,21	
5	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	1 345	1 194	11,22	10,10
6	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	1 345	1 240	7,80	
7	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	1 345	1 234	8,25	
8	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	761	678	10,90	
9	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	761	668	12,22	
10	10	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	761	675	11,30	

Acest rezultat indică faptul că în timpul procesului de cianurare a minereului, aproximativ 9 ... 10% din aurul cianurat este adsorbit pe gangă sub formă de $[Au^*(CN)_2]^-$.

Natura argiloasă a acestor tipuri de minereuri [2] determină pierderea prin adsorbție a unei părți din aurul dizolvat în soluția de cianură. Mineralele argiloase posedă capacitate de schimb ionic [6] ... [11], pot schimba cu anionii și cu cationii din soluție, în funcție de pH-ul soluției [11] ... [16] și de mărimea particulelor [17].

Rezultatele prezentate în tabelele 2 şi 3 arată că în prezenţa cianurei de sodiu, adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ pe minereu scade cu creşterea concentraţiei, fiind foarte mică în intervalul de concentraţie 0,40 ... 2,00 % NaCN (0,10 %).

Tabelul 2

Adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ *în prezenţă de* NaCN *pe minereu aurifer de Baia de Arieş*

Nr. probei	Minereu g	Na CN %	$[Au^*(CN)_2]^-$ %	pH	Activit. etalon soluţie p/min	Activit. probă soluţie p/min	Adsorbţia pe minereu $a=\frac{A_1-A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbţiei pe minereu %	
1	10	0,01	$1{,}004.10^{-4}$	7,70	1 379	1 299	5,80		
2	10	0,02	$1{,}004.10^{-4}$	7,85	1 379	1 279	7,25		
3	10	0,04	$1{,}004.10^{-4}$	8,10	1 379	1 386	0,00 (−)	5,22	
4	10	0,06	$1{,}004.10^{-4}$	8,25	1 379	1 271	7,83		
5	10	0,08	$1{,}004.10^{-4}$	8,25	1 379	1 279	7,25		
6	10	0,10	$1{,}004.10^{-4}$	8,37	1 379	1 306	5,29		
7	10	0,12	$1{,}004.10^{-4}$	8,82	1 379	1 198	13,12		
8	10	0,14	$1{,}004.10^{-4}$	8,90	1 379	1 369	0,72	6,86	4,34
9	10	0,16	$1{,}004.10^{-4}$	9,10	1 379	1 314	4,71		
10	10	0,18	$1{,}004.10^{-4}$	9,30	1 379	1 284	6,88		
11	10	0,20	$1{,}004.10^{-4}$	9,35	1 379	1 240	10,07		
12	10	0,40	$1{,}004.10^{-4}$	10,35	761	775	0,00 (−)		
13	10	0,80	$1{,}004.10^{-4}$	10,60	761	760	0,13	0,10	
14	10	1,20	$1{,}004.10^{-4}$	10,60	761	769	0,00 (−)		
15	10	1,60	$1{,}004.10^{-4}$	10,60	761	775	0,00 (−)		
16	10	2,00	$1{,}004.10^{-4}$	10,80	761	758	0,39		

Tabelul 3

Adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ *în prezenţă de* NaCN *şi* $Ca(OH)_2$ *pe minereu aurifer de Baia de Arieş*

Nr. probei	Minereu g	NaCN %	$Ca(OH)_2$ %	$[Au^*(CN)_2]^-$ g	pH	Activit. etalon soluţie p/min	Activit. probă soluţie p/min	Adsorbţia pe minereu $a=\frac{A_1-A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbţiei pe minereu %
1	10	0,4	0,8	$1{,}004.10^{-4}$	11,00	199	197	1,00	
2	10	0,8	0,6	$1{,}004.10^{-4}$	10,92	199	198	0,50	
3	10	1,2	0,4	$1{,}003.10^{-4}$	10,90	199	199	0,00	0,40
4	10	1,6	0,2	$1{,}004.10^{-4}$	10,80	199	200	0,00 (−)	
5	10	2,0	0,0	$1{,}004.10^{-4}$	10,75	199	198	0,50	

Intervalul de concentraţie, în cianură de sodiu, cuprins între 0,01 ... 0,06%, s-a ales datorită faptului că reprezintă limita inferioară şi superioară a concentraţiei optime (0,05%), utilizată în cianurarea minereurilor aurifere.

Media adsorbţiei procentuale a $[Au^*(CN)_2]^-$ pe minereu, în prezenţa cianurei de sodiu şi a hidroxidului de calciu, este de 0,40%, la un pH cuprins între 10,75 ... 11,00. Comparînd această valoare cu aceea obţinută numai în prezenţa cianurei de sodiu, rezultă că hidroxidul de calciu măreşte adsorbţia de la 0,1% la 0,40%, de 4 ori.

Tabelul 4

Adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ *în prezenţă de* Ca(OH) *pe minereu aurifer de Baia de Arieş*

Nr. probei	Minereu g	$Ca(OH)_2$ %	$Au^*(CN)_2]^-$ g	pH	Activitate etalon soluţie p/min	Activitate probă soluţie p/min	Adsorbţia pe minereu $a=\frac{A_1-A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbţiei pe minereu %
1	10	1,00	$1{,}004.10^{-4}$	11,26	199	186	6,53	
2	10	1,00	$1{,}004.10^{-4}$	11,20	199	175	12,06	
3	10	1,00	$1{,}003.10^{-4}$	11,40	199	190	4,52	8,54
4	10	1,00	$1{,}004.10^{-4}$	11,05	199	183	8,04	
5	10	1,00	$1{,}004.10^{-4}$	11,26	199	176	11,55	

Tabelul 5

Adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ *în prezenţă de* NaCl *pe minereu aurifer de Baia de Arieş*

Nr. probei	Minereu g	NaCl %	$[Au^*(CN)_2]^-$ g	pH	Activitate etalon soluţie p/min	Activitate probă soluţie p/min	Adsorbţia pe minereu $a=\frac{A_1-A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbţiei pe minereu %
1	10	0,04	$1{,}004.10^{-4}$	7,50	381	291	23,62	
2	10	0,23	$1{,}004.10^{-4}$	7,65	381	345	9,44	
3	10	0,46	$1{,}004.10^{-4}$	7,96	381	329	13,64	
4	10	0,69	$1{,}004.10^{-4}$	8,10	381	326	14,43	
5	10	0,93	$1{,}004.10^{-4}$	8,05	381	306	19,68	
6	10	1,16	$1{,}004.10^{-4}$	7,80	381	322	15,48	14,86
7	10	1,39	$1{,}004.10^{-4}$	8,86	381	352	7,62	
8	10	1,63	$1{,}004.10^{-4}$	7,95	381	351	7,87	
9	10	1,86	$1{,}004.10^{-4}$	7,61	381	311	18,37	
10	10	2,09	$1{,}004.10^{-4}$	7,05	381	322	15,48	
11	10	2,33	$1{,}004.10^{-4}$	7,10	381	313	17,84	

În tabelul 4 sînt prezentate rezultatele obţinute la adsorbţia pe minereu a $[Au^*(CN)_2]^-$, în prezenţa hidroxidului de calciu la concentraţia de 1,00% şi la un pH în jurul valorii 11. Adsorbţia procentuală medie este de 8,54%, valoare apropiată de media adsorbţiei obţinută pe minereu în absenţa reactivilor de cianurare (tabelul 1).

Studiul adsorbţiei pe minereu a $[Au^*(CN)_2]^-$ s-a continuat în prezenţa clorurii şi carbonatului de sodiu, pentru a urmări influenţa exercitată asupra fenomenelor de adsorbţie. Rezultatele obţinute sînt reprezentate în tabelele 5 şi 6. Ambii reactivi nu micşorează adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ pe minereu.

Tabelul 6

Adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ *în prezenţă de* Na_2CO_3 *pe minereu aurifer de Baia de Arieş*

Nr. probei	Minereu g	Na_2CO_3 %	$Au^*(CN)_2]^-$ g	pH	Activitate etalon soluţie p/min	Activitate probă soluţie p/min	Adsorbţia pe minereu $a=\frac{A_1-A_2}{A_1}\cdot 100$ %	Media adsorbţiei pe minereu %
1	10	0,04	$1{,}004.10^{-4}$	8,70	381	339	11,02	
2	10	0,21	$1{,}004.10^{-4}$	10,12	381	311	18,37	
3	10	0,42	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	341	10,49	
4	10	0,63	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	328	13,91	
5	10	0,84	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	320	16,01	13,27
6	10	1,05	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	382	0,0	
7	10	1,26	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	313	17,84	
8	10	1,47	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	320	16,01	
9	10	1,68	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	336	11,82	
10	10	2,11	$1{,}004.10^{-4}$	—	381	315	17,32	

4. Concluzii

1. S-a determinat adsorbţia pe minereu aurifer tip Baia de Arieş, la raportul, solid/lichid de 1 : 2,33, a dicianoauratului de sodiu, marcat cu aur radioactiv 198, în absenţa şi în prezenţa următorilor reactivi: cianură de sodiu, hidroxid de calciu, clorură şi carbonat de sodiu.

2. S-a stabilit că adsorbţia pe minereu a $[Au^*(CN)_2]^-$ se micşorează în prezenţa cianurei de sodiu, în special, în intervalul de concentraţie cuprins între 0,40 ... 2,00%, în care adsorbţia aurului dizolvat în soluţie este redusă chiar şi în prezenţa hidroxidului de calciu. Media adsorbţiei $[Au^*(CN)_2]^-$ pe minereu este de 1,10%, în prezenţa cianurei de sodiu, şi de 0,40%, în prezenţa cianurei de sodiu şi a hidroxidului de calciu.

3. Clorura şi carbonatul de sodiu măresc adsorbţia $[Au^*(CN)_2]^-$ pe minereu cu cîteva procente faţă de adsorbţia pe acelaşi suport în lipsa acestor reactivi.

Primită la 3 II 1970

Academia Republicii Socialiste România, Institutul de chimie, Filiala Cluj

BIBLIOGRAFIE

1. Ripan R., Pascu N., Ungureanu A., Cordiş V., Pat. Rom., 49819, 8 noiembrie 1967.
2. Ripan R., Pascu N., Ungureanu A., Vordiş V., Rev. Roumaine Chim., 1969, (sub tipar).
3. Ripan R., Pascu N., Todoruţ I., Rev. Min., Buc., 1963, **14**, p. 546.
4. Ripan R., Pascu N., Todoruţ I., Rev. Min., Buc., 1963, **14**, p. 381.
5. Ripan R., Marc M., St. şi cerc. şt., Chim., Acad. R.P.R., filiala Cluj, 1963, **14**, p. 41.
6. Borland J. W., Reitemeier R. F., Soil. Sci., 1950, **69**, p. 251.
7. Wiklander L., Soil. Sci., 1950, **69**, p. 261.
8. Заварзина Е. И., Тр. Гос. Научн. Исслед. Инст. Строит. Керам., 1963, **21**, стр. 126.
9. Рыдкии С. Г., Яновская Ф. Г., Орлова К. В., Почвоведение, 1955, стр. 37.
10. Поляков Ю. А., Почвоведение, 1955, стр. 59.
11. Stubican V. S., Mineral Ind., Penn. State Univ., 1963, *33*, p. 1.
12. Жаброва Г. М., Егоров Е. В., Радиохимия, 1959, **1**, стр. 538; Ibid., 1959, **1**, стр. 5.
13. Никольский Б. П., ЖОХ, 1934, **5**, стр. 266.
14. Amphlett C. B., Mc. Donald L., Redman M., J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, **6**, p. 220.
15. Fraissard J., Imelik B., Bull. Soc. Chim., France, 1963, p. 1710.
16. Rosenthal G., Ber. dtsch. Keram. Ges., 1963, **140**, S. 544.
17. Amphlett C. B., *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier, New-York, 1964, p. 15.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES D'ADSORBTION DANS LE PROCESSUS DE CYANURATION DU MINERAI AURIFÈRE DE BAIA DE ARIEŞ

(Résumé)

On a étudié l'adsorbtion de $[Au^*(CN)_2]^-$ marqué avec de l'or radioactif 198, sur le minerai aurifère de Baia de Arieş, en l'absence et la présence de la cyanure de sodium et du hydroxyde de calcium, séparément et en mélange, en fonction de la concentration. L'adsorbtion est maximum en l'absence de la cyanure de sodium et diminue en présence de celle-ci au fur et à mesure que la concentration augmente.

Dans l'intervalle de concentrations compris entre 0,40 et 2% NaCN, les phénomènes d'adsorbtion sont presque inexistents, même en présence de l'hydroxyde de calcium.

D'une façon analogue on a étudié l'adsorbtion de $[Au^*(CN)_2]^-$ sur le minerai en présence du chlorure et du carbonate de sodium.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 541.41; 546.681

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC LES HYDROXYACIDES

Note XIII

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE ET CODUCTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME Ga^{3+} —ACIDE GLUCONIQUE ET Ga^{3+} —GLUCONATE DE POTASSIUM

PAR

C. GH. MACAROVICI

Membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

et

EUGENIA PERȚE

1. Introduction

Dans une note précendente [1] on a exposé les résultats des recherches potentiométriques et conductométriques effectuées sur les gluconates complexes d'indium.

Dans la présente note on étudie les gluconates complexes de gallium, par les mêmes méthodes.

2. Partie expérimentale

On a effectué des titrages potentiométriques indirects, en raison de l'établissement très lent de l'équilibre entre l'acide gluconique libre et la lactone dans le cas des titrages directs. L'acide gluconique a été préparé selon la méthode décrite antérieurement [2]. On a opéré avec un potentiomètre LP5 à électrode de verre et solution de calomel saturée. La concentration de l'acide gluconique et du chlorure de gallium était de $2{,}5.10^{-3}$ M et la concentration de KOH et HCl 0,1 M. La force ionique était comprise entre 0,0275 et 0,0175.

La fig. 1 représente les courbes de titrage potentiométrique des mélanges de chlorure de gallium et d'acide gluconique, à différents rapports entre composants. On y a tracé aussi la courbe de titrage de l'acide gluconique (courbe *1*) et du chlorure de gallium. Le chlorure de gallium a été titré directement (courbe *2*) et indirectement (courbe *2'*) ; entre les deux titrages il y a une différence notable.

On a établi par diverses méthodes (échange ionique, cryoscopie, conductométrie, dialyse, solubilités, etc.) que, dans les solutions alcalines, le gallium forme des ions $[Ga(OH)_4]^-$, voire même des sels de celui-ci [3] ... [12]. Dans les solutions où le nombre des équivalents est supérieur à quatre il y a la possibilité qu'il s'y forme des gallates ayant le nombre de coordination six, $[Ga(OH)_6]^{3+}$.

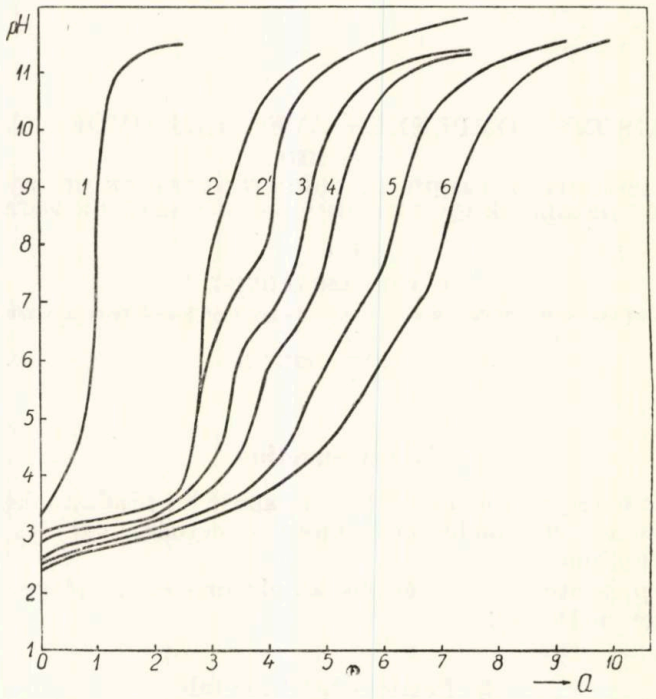


Fig. 1.—La courbe de la titration potentiometrique du système Ga(III)—acide gluconique: *1* — acide gluconique, *2* — nitrate de gallium, *3* ... *6* — Ga (III) — acide gluconique 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3.

Dans les combinaisons complexes où le gallium est tetracoordonné a lieu l'hybridation sp^3 à configuration tetraédrique, et dans les combinaisons avec les éléments du deuxième et troisième groupe du système périodique, où il est de préférence hexacoordonné, a lieu l'hybridation sp^3d^2 à configuration octaédrique.

Le processus de formation de l'hydroxogallate est compliqué et les réactions par lesquelles il se formerait dans le système $GaCl_3—NaOH—H_2O$ sont :

1° $GaCl_3 + NaOH \rightleftarrows Ga(OH)Cl_2 + NaCl$,

2° $Ga(OH)Cl_2 + NaOH \rightleftarrows Ga(OH)_2Cl + NaCl$,

3° $Ga(OH)_2Cl + 0{,}8\ NaOH \rightleftarrows [Ga(OH)\ 2{,}8\ Cl_{0,2}] + 0{,}8\ NaCl$,

4° $Ga(OH)_{2,8}\ Cl_{0,2} + 0{,}2\ NaOH \rightleftarrows Ga(OH)_3 + 0{,}2\ NaCl$,

5° $Ga(OH)_3 + NaOH \rightleftarrows Na[Ga(OH)_4]$ etc.

Dans les deux premières réactions il n'apparaît pas de précipité.

Si l'on continue à ajouter la base, il se forme de micelles colloïdales de composition intermédiaire (réaction 3°), qui passent à $Ga(OH)_3$ (réaction 4°) et, dans la dernière phase, il se forme $[Ga(OH)_4]^-$.

Par dialyse [3] on a démontré l'existence de l'acide $H[Ga(OH)_4]$ en solution, même quand le module caustique ($M_k = Na_2O/Ga_2O_3$) est proche de zéro (0,13). Il s'ensuit que, en raison des propriétés plus acides de l'hydroxyde de gallium, les complexes anioniques sont plus stables que ceux cationiques.

Cet aspect est aussi illustré par les deux courbes de titrage du chlorure de gallium (fig. 1 — courbes *2* et *2'*). La courbe *2*, obtenue par titrage direct, indique la consommation de trois équivalents de base jusqu'au point d'équivalence, mais une pulpe apparaît lorsqu'on additionne 2,5 équivalents de base ; celle-ci disparaît à l'addition de 3,5 équivalents de base, lorsque se forme l'ion $[Ga(OH)_4]^-$. Au titrage indirect, en ajoutant au préalable un excès de base, on force la formation de l'hydroxogallate, qui décompose lentement, étant beaucoup plus stable, pour passer à $[Ga(OH)_3]$. La formation de l'hydroxogallate étant un processus plus lent, il est nécessaire un certain intervalle de temps jusqu'à l'établissement du pH, mais il peut aussi ne pas se réaliser dans le cas des titrages directs, où l'opération de titrage est continue. C'est ainsi que s'explique la différence des valeurs du pH entre les deux courbes, entre l'équivalent 3 et 4.

Ces propriétés de l'ion de gallium conditionnent aussi en mesure suffisante la formation des complexes.

Au retitrage de l'acide gluconique (fig. 1 — courbe *1*), il se consomme l'équivalent de base correspondant à la fonction carboxylique.

La baisse de pH que l'on observe au titrage du sel de gallium par l'acide gluconique ou par le gluconate de potassium, par rapport aux composants titrés séparément, s'explique par un processus générateur de protons.

Il résulte de la fig. 1 (courbes *3* ... *6*), représentant les courbes de titrage des mélanges de chlorure de gallium et d'acide gluconique au rapport molaire de 1 : 0,5 ; 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 3, qu'il se forme un seul complexe au rapport molaire de 1 Ga : 1 acide gluconique. Au titrage de ces mélanges il se sépare trois ions d'hydrogène jusqu'au pH = 3,20 ... 4,20, ce qui prouve que les espèces chimiques qui se trouvent dans la solution réagissent même à pH acide. La courbe de titrage du mélange 1 : 1 (courbe *3*) met en évidence la formation de la série de combinaisons complexes du gallium avec l'acide gluconique au rapport équimolaire, par l'élimination successive des protons des groupes hydroxyl au fur et à mesure que le pH augmente. Le deuxième saut de potentiel, correspondant à l'addition du cinquième

équivalent de base, est rattaché au processus de substitution de l'eau de cristallisation liée par des ions OH^- ; cela en vertu de ce qui a été montré lors du titrage du chlorure de gallium seul.

Dans le cas des mélanges 1 : 2 et 1 : 3 a lieu aussi la formation graduelle d'une série d'espèces de la combinaison complexe, ayant le même rapport de combinaison à savoir 1 : 1. La différence consiste dans le nombre d'ions d'hydrogène neutralisés, en raison de l'excès d'acide gluconique. On remarque pourtant une ascension plus lente de ces courbes, probablement à cause des mélanges tampon. La quantité totale de base consommée au titrage est égale à la somme des équivalents de base nécessaires au titrage de la combinaison formée 1 : 1 et de l'excès d'acide.

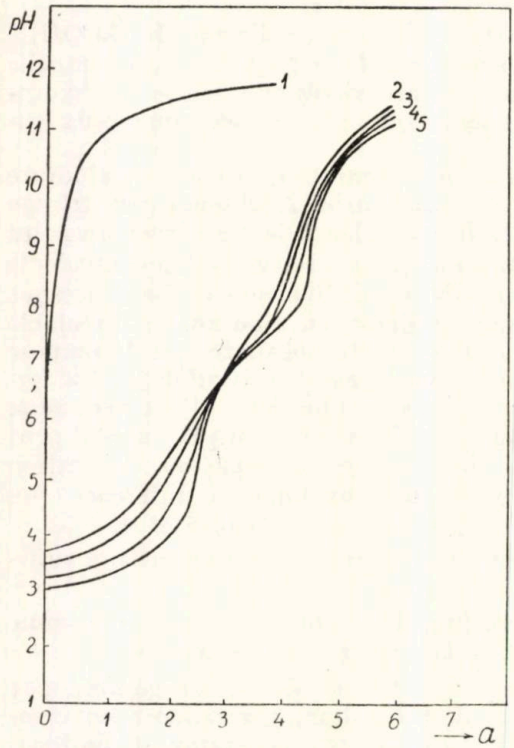
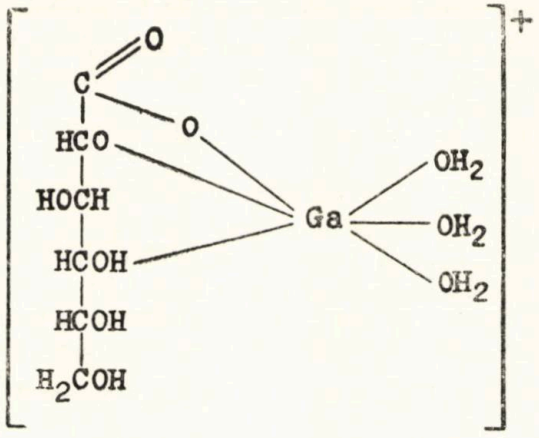


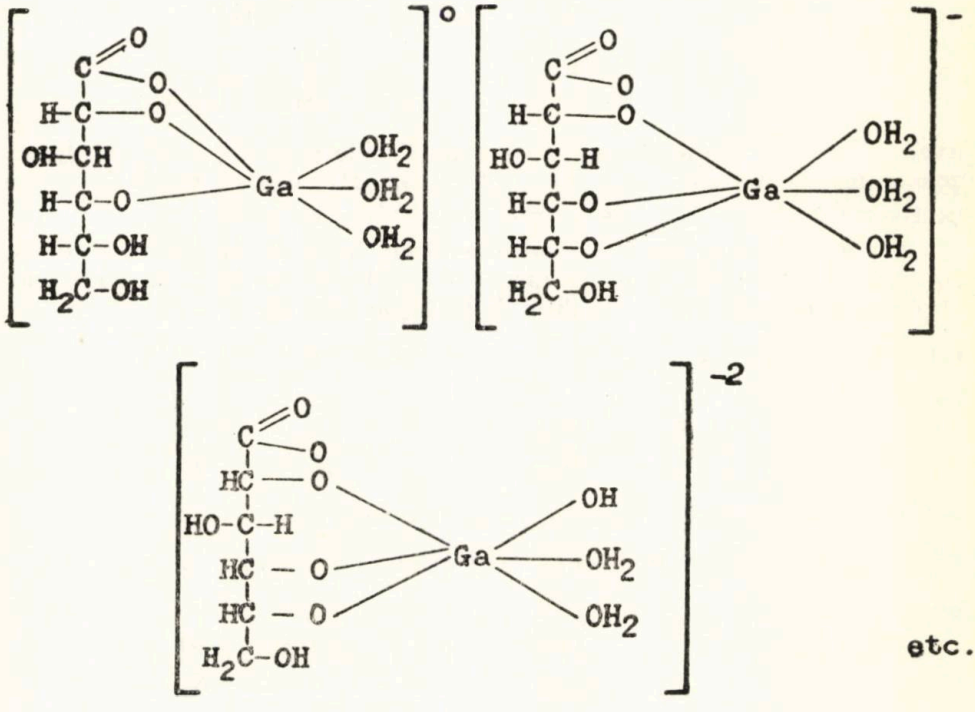
Fig. 2. — La courbe de la titration potentiométrique du système Ga(III) — gluconate de potassium : *1* — gluconat de potassium, *2* — nitrate de gallium, *3...6* — Ga(III) — gluconate de potassium 1 :05 ; 1 :1 ; 1 :2 ; 1 :3.

Au titrage des mélanges de chlorure de gallium et de gluconate de potassium au rapport de 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 3 (fig. 2 — courbes *3* ... *5*), il se consomme dans tous les cas trois équivalents de base au premier saut de potentiel, ce qui prouve qu'il se forme le même complexe de 1 :1 et que la liaison a lieu aux fonctions oliques. Le second saut de potentiel s'explique par l'hydrolyse de la combinaison complexe.

On sait que le chlorure de gallium en solution se présente sous la forme $[Ga(H_2O)_3]Cl_3$ [11], [12]. Le processus de formation des complexes de gallium avec l'acide gluconique et le gluconate de potassium peut s'expliquer de la façon suivante : dans des solutions acides, l'interaction entre les composants conduit à la formation du cation complexe :



L'augmentation du pH amène l'élimination des ions d'hydrogène des groupes oliques, avec la formation successive des combinaisons:



3. Calcul des constantes de formation

On a procédé au calcul des constantes de formation à l'aide des données expérimentales fournies par le mélange au rapport entre les composants de 1 : 1 (fig. 1 — courbe *4*).

La méthode de calcul est identique à celle utilisée dans le travail précédent [1].

Comme base de calcul, on suppose que dans les solutions existent en équilibre, dès le début, les combinaisons complexes $GaGH_3^+$, $GaGH_2^0$ et $GaGH^-$. Le cation complexe $GaGH_4^{2+}$ ne s'y trouve qu'en très petite quantité et dans un domaine restreint de pH, de sorte qu'il peut être négligé.

Les équation finales de calcul qui permettent d'obtenir les données nécessaires au calcul des constantes de formation sont les suivantes :

$$(1) \qquad C(a^{-1}/\alpha) + [H^+] - \omega\varepsilon C = [GaGH_3^+](\gamma - \omega\varepsilon\beta - \beta/\alpha),$$

$$(2) \quad [GH_4^-] = \frac{C - \beta[GaGH_3^+]}{\alpha}, \qquad (3) \quad [Ca^{3+}] = \varepsilon C - \varepsilon\beta[GaGH_3^+]$$

où :

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{Ka}, \quad \beta = 1 + \frac{K_6}{[H^+]} + \frac{K_6K_7}{[H^+]}, \quad \gamma = 2 + \frac{3K_6}{[H^+]} + \frac{4K_6K_7}{[H^+]^2},$$

$$\omega = \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K_1K_2}{[H^+]^2}, \qquad \varepsilon = \frac{[H^+]^2}{K[H^+] + [H^+]^2 + K_1K_2},$$

avec : Ka — constante de dissociation de l'acide gluconique, K_6 et K_7 — constantes d'équilibre entre $GaGH_3^+$ et $GaGH_2^0$, $GaGH_2^0$ et $GaGH^-$ respectivement, K_1 et K_2 — constantes d'hydrolyse du gallium.

On emploie l'équation (1) entre les équivalents de base zéro et deux, consommés pour 1 gramion de métal. Entre les équivalents de base deux et trois la formule (1) se modifie de la façon suivante :

$$(4) \qquad C(a^{-1}/\alpha) + [H^+] - \omega\varepsilon C = [GaGH_2^0](\gamma' - \omega\varepsilon\beta' - \beta'/\alpha),$$

où

$$\beta' = 1 + \frac{K_7}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}, \qquad \gamma' = 3 + \frac{4K_7}{[H^+]} + \frac{2[H^+]}{K_6};$$

entre l'équivalent trois et quatre l'équation devient :

$$(5) \qquad C(a^{-1}/\alpha) + [H^+] - \omega\varepsilon C = [GaGH^-](\gamma'' - \omega\varepsilon\beta'' - \beta''/\alpha),$$

où

$$\beta'' = 1 + \frac{[H^+]}{K_7} + \frac{[H^+]^2}{K_6K_7}, \qquad \gamma'' = 4 + \frac{3[H^+]}{K_7} + \frac{2[H^+]^2}{K_6K_7}.$$

On obtient les valeurs de K_2 et K_7 en utilisant le procédé de calcul du travail précédent [1] ; les formules finales sont ;

$$(6) \quad -\frac{1}{K_7}(3\varepsilon'[H^+] - \varepsilon'[H^+]/\alpha - \omega[H^+] - \frac{1}{[GaGH_4^-]}(\varepsilon' b - \varepsilon' c/\alpha - \omega c) + \\ + (4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega) = 0.$$

En procédant selon G. Schwarzenbach [13] on obtient :

$$(7) \quad \frac{1}{K_7} = \frac{1}{[GaGH^-]} \cdot \frac{B}{A} - B,$$

où

$$A = \frac{4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{\varepsilon' b - \varepsilon' c/\alpha - \omega c}, \quad B = \frac{4\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{3\varepsilon'[H^+] - \varepsilon'[H^+]/\alpha - \omega[H^+]},$$

$$\varepsilon' = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]}, \quad \omega = \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{2K_1 K_2}{[H^+]^2}, \quad b = ca + [H^+].$$

En représentant graphiquement les valeurs de B en fonction de A, calculées pour différentes valeurs de a, on obtient une série de lignes qui s'intersectent dans un point ou dans une région étroite. Sur l'ordonnée on lit $1/K_7$ et sur l'abscisse $1/[GaGH^-]$.

Dans notre cas, pour trouver K_7, on a opéré avec des valeurs de a comprises entre un et trois équivalents de base consommée pour 1 gramion métal.

Pour calculer K_6, l'équation finale est :

$$(8) \quad \frac{1}{K_6} = \frac{1}{[GaGH_2^0]} \cdot \frac{B'}{A'} - B',$$

où

$$A' = \frac{4\varepsilon' K_7/[H^+] - \varepsilon' K_7/[H^+]\alpha - \omega K_7/[H^+] + 3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{\varepsilon' b - \varepsilon' c/\alpha - \omega C},$$

$$B' = \frac{4\varepsilon' K_7/[H^+] - \varepsilon' K_7/[H^+]\alpha - \omega K_7/[H^+] + 3\varepsilon' - \varepsilon'/\alpha - \omega}{2\varepsilon'[H^+] - \varepsilon'[H^+]/\alpha - \omega[H^+]}.$$

Par la suite on procède tout comme pour K_7.

En vertu des données ci-dessus, on peut calculer les constantes de formation des espèces de complexe qui existent dans la solution :

$$K_I = \frac{[GaGH_3^+][H^+]}{[GH_4^-][Ga^{3+}]}, \quad K_{II} = \frac{[GaGH_2^0][H^+]^2}{[GH_4^-][Ga^{3+}]}, \quad K_{III} = \frac{[GaGH^-][H^+]^3}{[GH_4^-][Ga^{3+}]}.$$

Les données respectives sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

La valeur procentuelle du gallium complexé, libre, hydrolysé et les constantes de formation des complexes

a	pH	$GaGH_3^+$ (I) %	$GaGH_2^0$ (II) %	GaGH− (III) %	Ga^{3+} %	$GaOH^{2+}$ %	$Ga(OH)_2^+$ %	Total %	K_I	K_{II} $.10^{-3}$	K_{III} $.10^{-6}$
0,3	2,70	16,89	5,34	3,56	41,16	28,81	5,04	100,7	3,62	2,29	3,06
0,5	2,74	17,67	6,15	4,50	37,38	28,75	5,53	99,98	3,66	2,29	3,09
1,0	2,88	20,22	9,70	9,78	25,76	27,32	7,25	100,02	3,99	2,52	3,37
1,5	3,02	16,50	10,94	15,27	19,07	27,96	10,25	99,99	2,56	1,63	2,18
2,0	3,18	12,63	12,09	24,39	12,01	25,44	13,47	100,03	1,86	1,18	1,57
2,3	3,30	8,87	11,21	29,82	8,73	24,39	17,04	100,06	1,15	0,73	0,97
2,5	3,37	7,77	11,52	35,96	6,46	21,22	17,38	100,30	1,16	0,74	0,98
								K_{med}	2,57	1,63	2,17
2,8	3,60	3,078	7,76	41,28	3,34	18,62	25,96	99,98			
3,0	3,73	1,91	6,48	46,47	1,99	14,98	28,16	99,99			
3,3	4,01	0,62	4,04	55,08	0,59	8,66	31,01	99,99			
3,5	4,27	0,22	2,53	62,92	0,17	4,54	29,60	99,99			

Les constantes d'hydrolyse du gallium sont: $K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ et $K_2 = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$, [14] et le pKa de l'acide gluconique est 3,56 [15].

Les valeurs obtenues pour K_I, K_{II} et K_{III} sont approximatives parce que, pour trouver les constantes de stabilité réelles, il faudrait introduire aussi les constantes de dissociation (Ka_2, Ka_3 et Ka_4) des protons hydroxyliques de l'acide gluconique, qui ne sont pas connues dans la littérature.

On a calculé, à partir des données obtenues, la proportion (en %) de gallium lié, libre et hydrolysé et on l'a représenté graphiquement en fonction du pH (fig. 3).

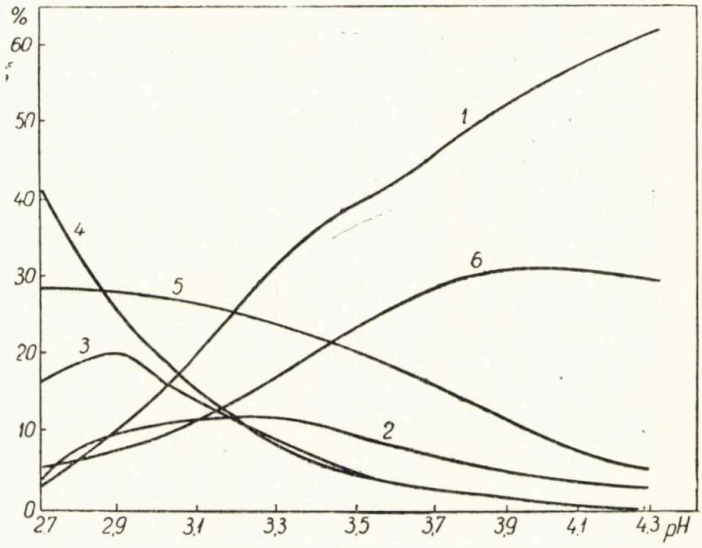


Fig. 3. — Les concentrations relatives des différentes espèces de gallium lié, libre et hydrolisé présent en solution, en fonction du pH: *1* — $GaGH^{-}$, *2* — $GaGH_2^0$, *3* — $GaGH_3^+$, *4* — Ga^{3+}, $GaOH^{2+}$, *6* — $Ga(OH)_2^+$.

On constante à l'analyse de ce graphique le phénomène de formation des complexes et l'avancement du processus d'hydrolyse parallèlement à l'augmentation du pH. La concentration des ions de gallium (courbe *4*) baisse de 41%, pour pH = 2,70, jusqu'à 0,17% pour pH = 4,27, parce qu'une partie se lie dans le complexe et que l'autre hydrolyse. La concentration des ions de gallium hydrolysés dans la première étape (courbe *5*) baisse, au mêmes valeurs de pH, de 30% à 5%, et la concentration des ions de gallium hydrolysés dans la seconde étape (courbe *6*) augmente de 5% à 30%.

Le cation complexe (courbe *3*) a la concentration maximum à pH = 2,9 et diminue ensuite à zéro. Le complexe neutre (courbe *2*) a la concentration

maximum dans un domaine situé entre pH = 3,1 et 3,3; puis on signale un abaissement léger. La concentration de l'anion complexe (courbe *1*) représentant la forme la plus stable, augmente d'une façon continuelle en attégnant à pH = 4,27, la valeur 63%.

La somme de toutes les espèces de gallium existant à un pH donné atteint la valeur de cca. 100%, ce qui prouve que les considérations ci-dessus sont valables.

4. Titrage conductométrique

Les mesures de conductibilité ont été effectuées à l'aide d'un conductoscope LP, en utilisant une cellule à électrodes de platine platinés. Le volume total auquel on a travaillé était de 40 ml.

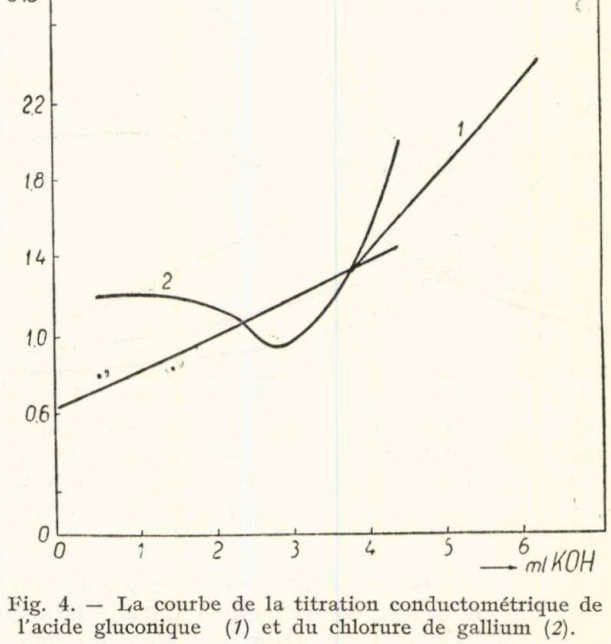


Fig. 4. — La courbe de la titration conductométrique de l'acide gluconique (*1*) et du chlorure de gallium (*2*).

a) La courbe de titrage de l'acide gluconique 0,1 *M* avec KOH 0,1 *M* accuse une allure ascendante, en présentant un coude à une consommation d'un équivalent de base, correspondant à l'hydrogène de la fonction carboxylique de l'acide. En raison de la dissociation, après avoir atteint le point d'équivalence la pente de la courbe est plus abrupte (fig. 4 — courbe *1*).

b) En titrant une solution $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* de chlorure de gallium par KOH 0,1 *M*, la conductibilité baisse au début très légèrement jusqu'à

2 équivalents de base, puis plus rapidement jusqu'à 3 équivalents de base, d'où elle commence ensuite à augmenter assez brusquement (fig. 4 — courbe *2*).

c) Au titrage d'une solution $2 \cdot 10^{-3}$ *M* de chlorure de gallium par une solution $2 \cdot 10^{-2}$ *M* de gluconate de potassium, la conductibilité augmente assez vite jusqu'au rapport entre les composants de 1 : 1, puis elle reste constante (fig. 5 — courbe *1*).

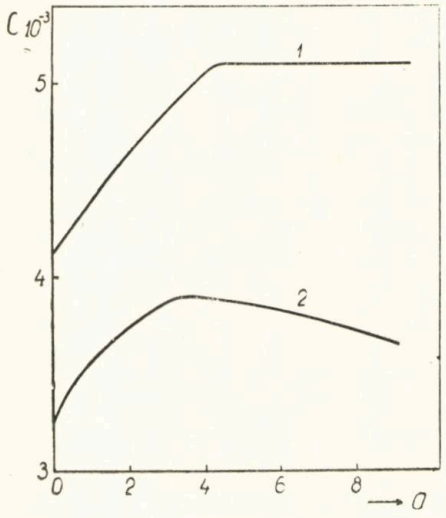


Fig. 5. — La courbe de la titration conductométrique du système : *1* — $GaCl_3$ — $C_6O_7H_{11}K$ — H_2O, *2* — $GaCl_3$ — $C_6O_7H_{12}$ — H_2O.

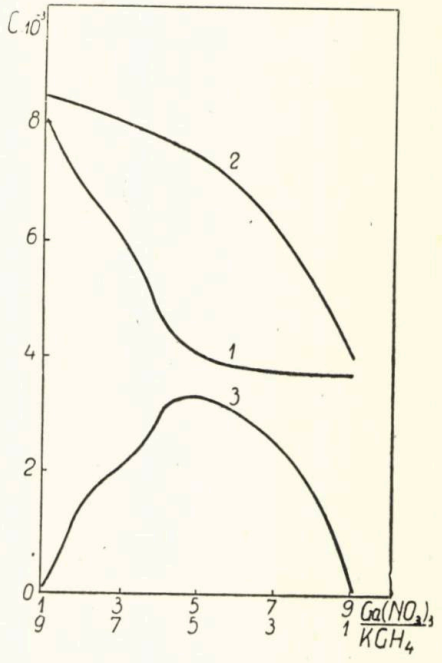


Fig. 6. — La courbe de la titration conductométrique du système $GaCl_3$ — $C_6O_7H_{11}K$ — H_2O : *1* — la somme des conductibilités électriques des composants, *2* — la conductibilité électrique du système, *3* — l'écart de l'additivité de la conductibilité relative du système.

La première partie de la courbe est ascendante à cause de l'apparition des ions d'hydrogène libérés par la formation du complexe.

d) Dans le cas du titrage du chlorure de gallium $2 \cdot 10^{-3}$ *M* par de l'acide gluconique $2 \cdot 10^{-2}$ *M*, la conductibilité augmente également jusqu'au rapport molaire de 1 : 1 entre les composants, d'où elle baisse ensuite assez lentement (fig. 5 — courbe *2*).

e) En appliquant la méthode des séries isomolaires avec des solutions de chlorure de gallium et de gluconate de potassium $2 \cdot 10^{-3}$ *M* à un

volume de 40 ml (fig. 6), on observe un maximum au rapport entre composants de 1 : 1.

Par voie conductométrique on constante également la formation d'un seul complexe au rapport molaire de 1 Ga : 1 HGH_4.

5. Conclusions

À l'interaction du chlorure de gallium avec l'acide gluconique ou le gluconate de potassium, il se forme des types de complexes au rapport molaire de 1 : 1.

Le même résultat a été obtenu par nous au moyen de la méthode de l'extraction [2].

Les espèces de combinaison complexe se trouvent en équilibre dans tout le domaine du titrage ; il y prédomine l'une ou l'autre d'entre elles. Une partie du gallium se trouve sous forme d'ions libres ; leur nombre diminue au fur et à mesure que le pH augmente. Une autre partie se lie dans le complexe et le reste hydrolyse. L'hydrolyse avance avec l'augmentation du pH jusqu'à ce que l'hydroxyde de gallium précipite, en passant ensuite à des ions d'hydroxogallate soluble $[Ga(OH)_4]^-$.

Le complexe de l'acide gluconique avec du gallium est plus stable que celui d'indium [1]. C'est ce que nous avons constaté aussi dans un milieu fortement alcalin, par une autre méthode [2]. Mais, en raison des phénomènes d'hydrolyse du gallium, le processus de formation des complexes est plus compliqué ; c'est pourquoi les constantes de formation obtenues présentent de légères variations et ce complexe diffère à cet égard du complexe d'indium.

Reçue le 8 II 1970

Académie de la République Socialiste de Roumanie,
Filiale de Cluj,
Institut de Chimie

BIBLIOGRAPHIE

1. Perțe E., Macarovici C. Gh., (sous presse).
2. Macarovici C. Gh., Perțe E., Moțiu E., Rev. Roum. de Chimie, 1967, **12**, *8*.
3. Brintziger H., Wallach J., Angew. Chem., 1934, **47**, S. 63 ; C., 1934, **II**, S. 190.
4. Иванов-Емин В. Н., Рабовик Я. И., ЖОХ, 1944, **14**, стр. 781 ; C.A., 1945, p. 5155.
5. Иванов-Емин В. Н., Рабовик Я. И., ЖОХ, 1947, **17**, стр. 1061 ; C.A., 1948, p. 1838a.
6. Иванов-Емин В. Н., Нисельзон Л. А., ЖНХ, 1959, **4**, стр. 1386.
7. Иванов-Емин В. Н., Нисельзон Л. А., Ларйонова Л. Е., ЖНХ, 1962, **7**, стр. 5.
8. Jauder G., Pluskal H., Z. anorg. Chem., 1967, *291*, S. 67.
9. Fricke R., Bleuke W., Z. anorg. Chem., 1925, *144*, S. 183 ; C., 1925, **I**, S. 1968.
10. Fricke R., Meyring K., Z., anorg. Chem., 1928, *176*, S. 326 ; C., 1929, **I**. S. 629.
11. Moeller T., King G. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, p. 1355.

12. Тананаев И. В., Баусова Н. В., Химия редких элементов, 1955, *2*, стр. 12.
13. Martell A. E., Calvin M., *Die Chemie der Metallchelatverbindungen.* Verlag Chemie G. M. B. H., Weinheim, 1958, S. 82.
14. Pascal P., *Nouveau traité de Chimie Minérale.* T. VI, Paris, 1961, p. 708.
15. Byerum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., *Stability Constants of Metal Ion Complexes.* Vol. I, Metcalfe a. Cooper, Ltd, London, 1957, p. 40.

COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI

Nota XIII

Studiul potențiometric și conductometric al sistemului Ga^{3+} — acid gluconic și Ga^{3+} — gluconat de potasiu

(Rezumat)

Se studiază, cu ajutorul metodelor potențiometrică și conductometrică, sistemele Ga^{3+} — acid gluconic și Ga^{3+} — gluconat de potasiu. Pentru fiecare tip de combinație complexă, existentă în soluție, s-au calculat constantele de formare, într-un interval larg de valori ale pH-ului, utilizînd procedeul de calcul descris într-o lucrare precedentă [1].

Raportul de combinare este 1 Ga: 1 acid gluconic; în soluție se găsesc diferite specii de complecși: $GaGH^{+}$, $GaGH_0^2$, $GaGH^{-}$, etc., forma predominantă fiind $GaGH^{-}$, însă într-o lucrare precedentă s-a izolat în stare solidă complexul $H[GaGH]$.

Explicația figurilor

Fig. 1 — Curba titrării potențiometrice a sistemului Ga(III) — acid gluconic: *1* — acid gluconic, *2* — nitrat de galiu, *3* ... *6* — Ga(III) — acid gluconic 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3.

Fig. 2. — Curba titrării potențiometrice a sistemului Ga(III) — gluconat de potasiu: *1* — gluconat de potasiu, *2* — nitrat de galiu, *3* ... *6* — Ga(III) — gluconat de potasiu, 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3.

Fig. 3 — Concentrațiile relative ale diferitelor specii de galiu legat, liber și hidrolizat, prezente în soluție, în funcție de pH: *1* — $GaGH^{-}$, *2* — $GaGH_2^0$, *3* — $GaGH_3^{+}$, *4* — Ga^{3+}, *5* — $GaOH^{2+}$, *6* — $Ga(OH)_2^{+}$.

Fig. 4 — Curba titrării conductometrice a acidului gluconic (*1*) și a clorurii de galiu (*2*).

Fig. 5. — Curba titrării conductometrice a sistemului: *1* — $GaCl_3 - C_6O_7H_{11}K - H_2O$, *2* — $GaCl_3 - C_6O_7H_{12} - H_2O$.

Fig. 6. — Curba titrării conductometrice a sistemului $GaCl_3 - C_6O_7H_{11}K - H_2O$: *1* — suma conductibilităților electrice ale componenților, *2* — conductibilitatea electrică a sistemului, *3* — abaterea aditivității conductibilității relative a sistemului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 661.876.3/.7

STUDIUL TERMOGRAVIMETRIC ŞI AL SPECTRULUI DE ABSORBŢIE ÎN INFRAROŞU AL ACETAŢILOR COMPLECŞI DE CROM TRIVALENT

DE

TIBERIU GOLGOŢIU ŞI I. ROŞCA

Comunicare prezentată la a III-a Conferinţă Republicană de Chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966

1. Introducere

Compoziţia şi proprietăţile acetaţilor complecşi de crom au fost studiate pentru prima dată de W e i n l a n d şi colaboratorii [1] ... [9]. Ulterior studiul acestor acetaţi complecşi de crom a fost întreprins şi de alţi cercetători [10] ... [13], ajungînd cu toţii de acord la concluzia că varietatea acestor compuşi este dată de cationii complecşi:

$$[Cr_3Ac_6(OH)_2]^+,\ [Cr_3Ac_6(OH)(H_2O)]^{2+},$$
$$[Cr_3Ac_6(H_2O_2)]^{3+},$$

care se pot uni ionogen cu diferiţi anioni. Încercările de a explica structura spaţială a acestor complecşi sînt în concordanţă cu teoria lui W e r n e r [13] asupra combinaţiilor complexe şi cu ultimele cercetări în domeniul legăturilor chimice [14]...[16]. Această structură este reprezentată în fig. 1 şi a fost propusă de autori [11], fiind identică cu cea a acetaţilor complecşi de fier [12].

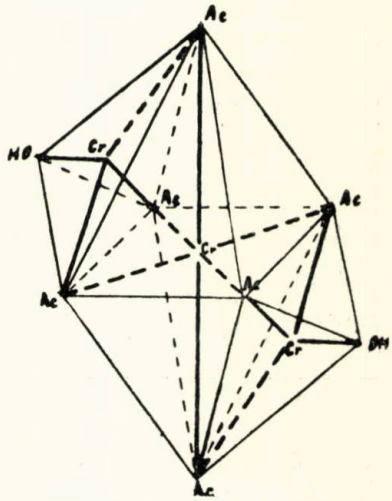


Fig. 1

Studiile întreprinse pînă în prezent se referă la formarea şi comportarea acestor complecşi în diferite condiţii din care se trag concluzii asupra structurii şi tăriei legăturilor compuşilor respectivi. Astfel s-a confirmat că grupele OH din cationul complex se comportă ca adevărate grupări hidroxo [11], ele rămînînd legate în complex şi după ce au fost trecute în molecule de apă, fără ca acestea să se distrugă.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Acetaţii complecşi de crom avînd aplicabilitate în industria textilă, prezintă un interes deosebit cunoaşterea proprietăţilor şi comportării lor mai ales că utilizarea lor se face numai pe baza unor patente, din lipsa unor studii cu caracter de cercetare ştiinţifică [17] ... [20].

În continuarea cercetărilor privind studiul acetaţilor complecşi de crom, se efectuează analizele termogravimetrice şi de absorbţie în infraroşu care aduc contribuţii privind stabilitatea termică, cinetica de descompunere şi confirmarea caracterelor legăturilor din interiorul moleculei complexe.

2. Analiza termogravimetrică

Date asupra stabilităţii termice a acetaţilor complecşi de crom lipsesc din literatură şi de aceea s-a întreprins un studiu termogravimetric al acestor compuşi. Termogramele au fost înregistrate cu un derivatograf Paulik—Paulik—Eerdei, timp de 50 min, în intervalul de temperatură 20°... 600°C.

Tabelul 1

Compoziţie %		Compusul	
		$[Cr_3Ac_6(OH)_2]Ac.4H_2O$	$[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)Ac_2] \cdot H_2O$
CO_2	teoretic	86,58	100,33
	experimental	86,49	100,19
Ac^-	teoretic	58,09	68,31
	experimental	58,00	69,20
Cr_2O_3	teoretic	32,04	33,46
	experimental	32,10	33,50
OH	teoretic	4,77	2,49
	experimental	4,70	2,55
H_2O	teoretic	15,19	5,28
	experimental	15,25	5,31
$Cr : Ac^-$	teoretic	3 :7	3 :8
	experimental	3 :7,06	3 :8,02

Pentru analiză au fost luate următoarele probe: 88 mg $[(CrAc_2OH)_2 CrAc_2] Ac \cdot 4 H_2O$ şi 72 mg $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$. Acetaţii complecşi de crom studiaţi în această lucrare s-au preparat după indi-

cațiile din literatură [1] făcîndu-li-se și analiza chimică corespunzătoare [21]... [25].

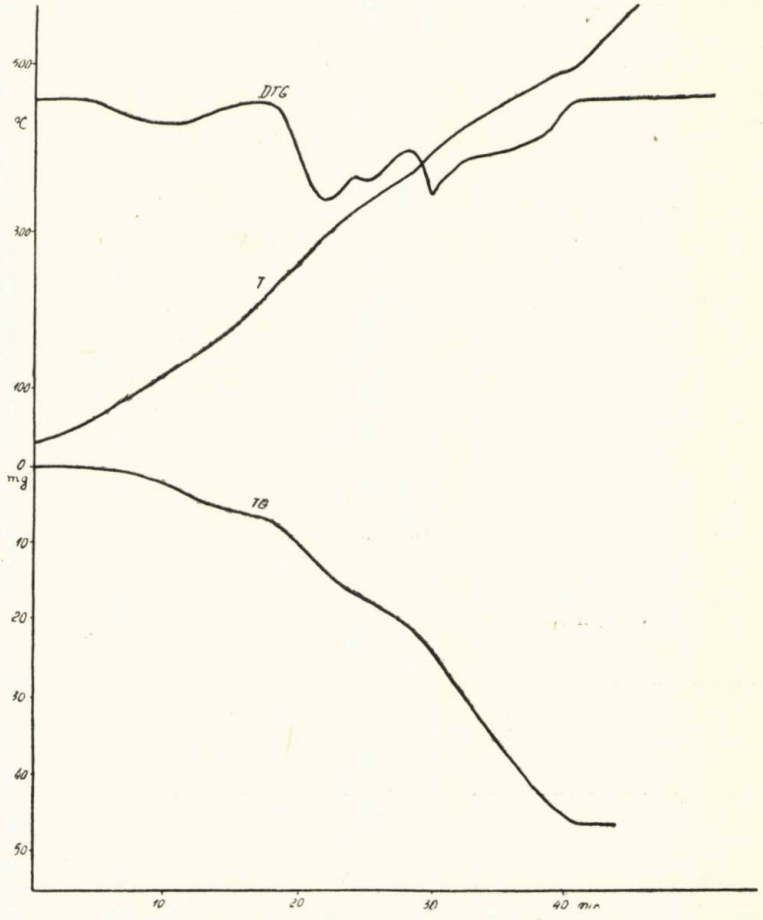


Fig. 2

Descompunerea termică a $[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$ este reprezentată în fig. 2 și corespunde următoarelor relații:

$$(1)\quad [(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O \xrightarrow{70°...220°C} [(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac + 4H_2O,$$

$$(2)\quad 2[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \xrightarrow{220°...380°} 2Cr_2OAc_4 + Cr_2O(CO_3)_2 + (CH_3CO)_2O + 2CH_3COCH_3 + 2H_2O,$$

(3) $2Cr_2OAc_4 + Cr_2O(CO_3)_2 \xrightarrow{380°...495°C} 3Cr_2O_3 + 4CH_3COCH_3 + 6H_2O.$

În mod analog se descompune şi produsul $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$ (fig. 3):

(4) $$[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 . H_2O \xrightarrow{60°...190°C} [(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 + H_2O,$$

(5) $$2[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \xrightarrow{190°...355°C} Cr_2OAc_4 + 2Cr_2O(CO_3)_2 + 4CH_3COCH_3 + 2(CH_3CO)_2O + 3H_2O,$$

(6) $Cr_2OAc_4 + 2Cr_2O(CO_3)_2 \xrightarrow{355°...483°C} 3Cr_2O_3 + 2CH_3COCH_3 + 6CO_2.$

Analiza gazelor rezultate din descompunerea termică a acetaţilor complecşi de crom diferă foarte puţin de calculele teoretice efectuate după reacţiile de mai sus (tabelul 2).

Tabelul 2

Compusul	Compoziţie, [%]					
	CO_2		CH_3COCH_3		$(CH_3CO)_2O$	
	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$	16,73	17,12	25,99	25,25	7,55	7,35
$[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$	16,58	16,98	25,53	25,20	15,98	16,20

Descompunerea termică a acetaţilor complecşi de crom este foarte asemănătoare cu cea a acetaţilor complecşi de fier [26]. De remarcat că acetaţii complecşi de crom au o stabilitate termică mai mare decît acetaţii complecşi de fier [26]. În soluţii apoase, prin încălzire, se precipită uşor acetaţii complecşi de fier ca acetaţi bazici [27], spre deosebire de acetaţii de crom care nu precipită în aceleaşi condiţii.

Din derivatogramă (fig. 2) rezultă că apa de hidratare din $[(CrAc_2OH)_2 CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$ se degajă în intervalul de temperatură 75° ...220°C.

În continuare de la temperatura de 220°C începe să se descompună grupa acetat legată ionogen, apoi deşi acest proces nu s-a terminat începe

distrugerea grupelor acetat din sfera interioară a complexului obţinîndu-se ca fază solidă un amestec de oxiacetat şi oxicarbonat de crom, compuşi mult mai rezistenţi la temperatură decît complexul iniţial.

În intervalul de temperatură 380° ... 495°C se descompun oxiacetaţii şi oxicarbonaţii de crom obţinîndu-se un compus şi mai stabil — oxidul de crom.

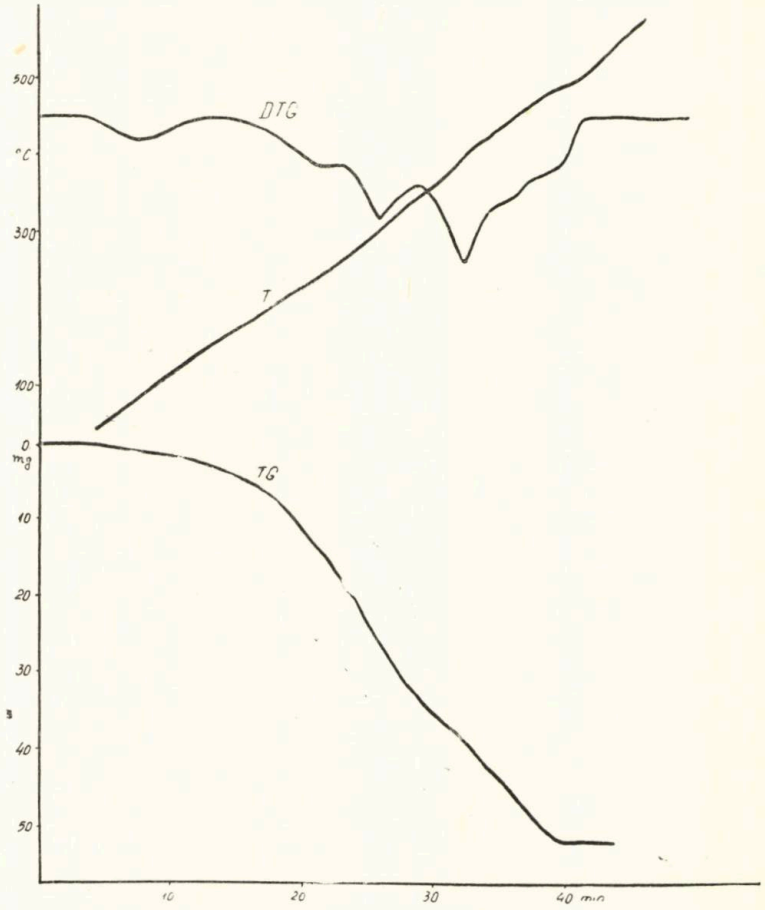


Fig. 3

În mod analog se poate prezenta descompunerea $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$ (fig. 3).

În toate intervalele de descompunere ale acestor acetaţi complecşi de crom se pun în evidenţă efecte exotermice în afară de deshidratarea lor care este un proces endoterm.

În majoritatea intervalelor de temperatură a descompunerii termice se observă reacții parțiale suprapuse încît calculul efectuat după Freedman [30] furnizează valori medii pentru ordinul de reacție și energia de activare în intervalele respective de temperatură.

Metoda propusă de Coats [31] pentru calculul ordinului de reacție și a energiei de activare confirmă, în cazul nostru, desfășurarea reacțiilor parțiale care se suprapun. Pentru descompunerea termică a acetaților complecși de crom se obțin valorile indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

Reacția	Ordinul de reacție	Energia de activare kcal/mol
(1)	0,98	25
(2)	0,72	66

3. Analiza spectrografică de absorbție in infraroșu

Domeniile de absorbție în infraroșu (IR) ale $[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$ și $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$ au fost comparate cu cele ale altor acetați și diferiți compuși asemănători studiați în [33] ... [53] și [56] ... [59].

Asemănător acetaților complecși de fier [26] analiza spectrografică de absorbție în IR scoate în evidență diversitatea legăturilor în acetații complecși de crom. În concordanță cu structura propusă pentru acești compuși [13] și imaginată de autori [11] pentru $[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$ și $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$ apar frecvențele de vibrație ale legăturilor grupelor OH neasociate, pentru primul compus la 3 700 cm^{-1} iar pentru al doilea la 3 680 cm^{-1} (în cloroform).

Moleculele de apă din acești compuși prezintă în regiunea vibrațiilor de valență benzi cu număr de undă cu atît mai mare cu cît legătura lor în complex este mai puternică [32].

Pentru $[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$ se observă o singură bandă a vibrațiilor de valență, către 3 000 cm^{-1}, iar pentru $[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4(H_2O)]Ac_2 \cdot H_2O$ două benzi de absorbție, una la 3 300 cm^{-1} și alta la 2 700 cm^{-1}, care corespund apei de hidratare și sînt în concordanță cu datele obținute termografic (fig. 2). În spectrul de absorbție în IR al acetaților complecși de crom apar două benzi de absorbție pentru vibrația de valență asimetrică CO, în același domeniu, cu două vibrații de deformație asimetrică a grupelor OH. Acest aspect denotă existența a cîte două tipuri de legături CO și OH, care corespund structurii propuse [11].

Rezultate concludente se observă la pozițiile frecvențelor vibrațiilor de legătură de valență C—C [60], [61]. Pentru acetații complecși de crom se obțin două benzi de vibrații ale legăturii de valență C—C (tabelul 4).

Tabelul 4

Compusul	ν_{asOH} cm^{-1}	$\nu_{asCO} + \delta_{OH}$ cm^{-1}	$\nu_{sCO} + \delta_{asCH_3}$ cm^{-1}	ν_{C-C} cm^{-1}
$[(CrAc_2OH)_2CrAc_2]Ac \cdot 4H_2O$	3 690 3 102 2 780	1 727; 1 710 1 620; 1 585	1 497	995; 955
$[(CrAc_2OH)Cr_2Ac_4H_2O])Ac_2 \cdot H_2O$	3 680 3 240 3 105; 2 700	1 730; 1 720 1 625; 1 580	1 495 1 470 1 460; 1 408	990; 958
HAc	3 700	1 785; 1 735	1 381	985
NaAc	—	1 582	1 440; 1 484 1 425	923
$BeAc_2$	—	1 624	1 480	982
$BeOAc_6$	—	1 639	1 483	980
$AlAc_3$	—	1 595	1 472 1 417	980
$Al(OH)Ac_2$	3 680	1 583	1 473 1 422 1 406	980
$Al(OH)Ac_2 \cdot 2,5H_2O$	3 485 3 426 3 295	1 592	1 479 1 463 1 427	980

Aceste rezultate confirmă concluzia că în complex sînt prezente două tipuri de legături CO.

Aparatul folosit pentru înregistrarea spectrelor de absorbție a fost un spectrofotometru UR—10 Carl Zeiss, Jena, utilizîndu-se prizmele de bromură de potasiu, clorură de sodiu și clorură de litiu pentru domeniul 600 ... 3 800 cm^{-1}.

Spectrele au fost înregistrate din soluții de cloroform și tetraclorură de carbon. De asemenea au fost înregistrate spectrele de absorbție în nujol.

Ca solvenți au fost folosiți produși pentru analiza spectroscopică în IR „Union Chimique Belge". Concentrațiile la care s-a lucrat au variat între 1 și 5 mmol/l și s-a ținut seama de domeniile din spectru în care solvenții folosiți dau benzi de absorbție proprii [54], [55].

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Weinland R., Ber., 1908, **41**, S. 3256.
2. Werner A., Ber., 1908, **41**, S. 3449.
3. Weinland R., Dinkelenker P., Ber., 1909, **42**, S. 1997.

4. Weinland R., Dinkelenker P., Ber., 1909, **42**, S. 3010.
5. Weinland R., Ber., 1909, **42**, S. 3881.
6. Weinland R., Z. anorg. chem., 1870, **67**, S. 167.
7. Weinland R., Büttner E., Z. anorg. chem., 1912, **75**, S. 293.
8. Weinland R., Büttner E., Z. anorg. chem., 1912, **75**, S. 329.
9. Weinland R., Z. anorg. chem., 1913, **82**, S. 426.
10. Brintzinger B., Z. anorg. chem., 1936, **229**, S. 410.
11. Golgoţiu T., Roşca I., Ursu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI (XV)**, *3—4*, p. 111.
12. Golgoţiu T., Roşca I., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI (XV)**, *1—2*, p. 107.
13. Вернер А., *Новые воззрения в области неорганической химии*. Л., 1937.
14. Ketelaar A. A. I., *Liaisons et propriétés chimiques*. Dunod, Paris, 1960.
15. Julg I. O., *Chimie théorique*. Dunod, Paris, 1964.
16. Moore J. W., *Chimie physique*. Dunod, Paris, 1965.
17. Bird C. L., *The Theory and Practice of Wool Dyeing*. Bradford, 1951, pp. 74, 82, 85, 105.
18. Horsfall R. S., Lowrie L. G., *The Dyeing of Textile Fibres*. Chapman a. Hall, London, 1949, pp. 273, 276.
19. Grindea M., *Tehnologie chimică textilă*. EDP, Buc., 1961, p. 144.
20. *** *Manualul inginerului textilist*. Ed. tehn., Buc., 1959, pp. 831, 934.
21. Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. Ed. Tehn., Buc., 1962.
22. Блаженова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М., *Анализ газов в химической промышленности*. Госхимиздат, М., 1954.
23. Korenman I. M., *Microanaliză chimică cantitativă*. Ed. Tehn. , Buc., 1951, (trad. din l. rusă).
24. Macarovici C., *Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetrie*. Ed. Tehn., Buc., 1956.
25. Alekscevski E. B., Golţ R. K., Musakin A. P., *Analiza cantitativă*. Ed. Tehn., Buc., 1955, (trad. din l. rusă).
26. Golgoţiu T., Roşca I., Comunicare la cea de a III-a Conferinţă Republicană de Chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.
27. Blak I. N., *Analiza chimică calitativă*. Ed. Tehn., Buc., 1965, p. 242, (trad. din l. rusă).
28. Paulik F., Weltner M., Acta chim. Hung., 1958, **16**, p. 1959.
29. Paulik F., Tordey L., Tacacs L., Z. Anal. Chem., 1959, **169**, S. 19.
30. Freeman E. S., Carrol B., J. Phys. Chem., 1958, **64**, *4*, p. 334.
31. Coats A. W., Redferm I. P., Nature, 1964, **201**, *4*, p. 914.
32. Rocchiccioli C., Chim. analyt., 1964, **46**, p. 452.
33. Edssal J. T., J. Chem. Phys., 1937, **5**, p. 508.
34. Thompson H. W., Torkington P., J. Chem. Soc., 1945, p. 1436.
35. Jones R. N., Humphries P., Herling F., Dobriner K., J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 8215.
36. Edsall J. T., J. Chem. Phys., 1936, **4**, p. 1.
37. Edsall J. T., J. Chem. Phys., 1937, **5**, p. 225.
38. Edsall J. T., Sheinbery R., J. Chem. Phys., 1940, **8**, p. 520.
39. Edsall J. T., J. Am. Chem. Soc., 1943, **65**, p. 1767.
40. Edsall J. W., Otvos, Rich A., J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, p. 474.
41. Duval C., Lecomte J., Douville F., Ann. Phys., 1942, **17**, p. 5.
42. Fryite J., Nakamoto K., Martell A., J. Chem. Phys., 1962, **36**, p. 324.
43. Fryite J., Nakamoto K., Koboyaschi M., J. Phys. Chem., 1957, **61**, p. 1014.
44. Douville F., Duval C., Lecomte J. C. R. Ac. Sci., Paris, 1941, **212**, p. 697.
45. Nakamura K. J., Chem. Soc. Japan, 1959, **79**, p. 1411.
46. Григорьев А. И., ЖНХ, 1963, **9**, стр. 1060.
47. Григорьев А. И., Погодилова Е. Г., Новосилова А.Б., ЖНХ, 1965, **10**, стр. 772.
48. Duval C., Freymann R., Lecomte J., C. R. Ac. Sci., Paris, 1950, **231**, p. 272.

49. Morgan H. W., U. S. Atomic Energy Comiss. USA, 1949, AECD, 2659, p. 16.
50. Edsall J. T., J. Chem. Phys., 1937, **5**, p. 508.
51. Thompson H. W., Torkungton P., J. Chem. Soc., 1945, p. 1436.
52. Накониси К., *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Изд. Мир, М., 1965.
53. Беллами Л., *Инфракрасные спектры молекул*. ИИЛ, М., 1957, (trad. din l. franceză).
54. Torpley W., Vitiello C., Anal. Chem., 1952, **24**, p. 1315.
55. Pristera F., Appl. Spectroscopy, 1952, **6**, p. 29.
56. Colthenp, J. Opt. Soc. Amer., 1950, **40**, p. 397.
57. Brener S. H., Hofstadter R., J. Chem. Phys., 1938, **6**, p. 531.
58. Herman R. C., Hofstadter R., J. Chem. Phys., 1938, **6**, p. 534.
59. Hortwell, Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., 1948, p. 1436.
60. Григорьев А. И., ЖНХ, 1963, **4**, стр, 802.
61. Максимов В. Н., Григорьев А. М., ЖНХ, 1964, **4**, стр. 1023.

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET DU SPECTE D'ABSORBTION EN INFRAROUGE DES ACÉTATES COMPLEXES DE CHROME TRIVALENT

(Résumé)

On a déterminé à l'aide des méthodes thermogravimétriques six intervalles de températures où l'on a observé la variation du poids des acétates complexes de chrome. Fonction de la structure et de la composition des complexes on a obtenu des valeurs différentes pour les énergies d'activation et les stabilités thermiques. L'analyse spectrographique d'absorbtion en infrarouge montre l'existence dans les complexes des covalences et des liaisons de coordination entre les groupes carboxiliques et l'atome central de chrome.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 547.422.22 ; 542.61

EINIGE LÖSUNGSEIGENSCHAFTEN UND IHRE ABHÄNGIGKEIT VON DER KOORDINATION KONSTITUTIVER PARTIKEL

ÄTHILENGLYKOL ALS LIGAND

VON

CORIOLAN DRĂGULESCU
Mitglied der Akademie der sozialistischen Republik Rumänien

EMIL PETROVICI, D. LAZĂR-JUCU und M. BÎRZESCU

1. Vorwort

Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff ist von grösster Bedeutung für das Erkennen der Ursachen, welche den Eigenschaften der Lösungen und den Reaktionen in flüssiger Phase zu Grunde liegen. Während die Beschaffenheit der Stoffe im gasförmigen und festen Zustand hinreichend bekannt ist, kann der flüssige Zustand, „der Zustand, der für die Chemiker vom allgemeinsten Interesse ist, am schwersten definiert werden", wie E. I. Mutterties und C. M. Wright [1] im Bezug auf die Koordinationsgeometrie in Lösung, feststellen. Ohne Zweifel ist dies der Tatsache zuzuschreiben, dass der flüssige Zustand gleichzeitig eine kondensierte Phase (mit vielseitigen Wechselwirkungen) und eine fluide Phase ist (wo die Wechselwirkungen nicht statisch-vibrierend sind, sondern sich fortwähren verändern). Deshalb sind alle, durch Messungen an Flüssigkeiten erhaltenen Daten, statistische Ergebnisse einer grossen Anzahl von Zuständen, die sich in einem dynamischen Gleichgewichtszustand befinden. Um eine Erklärung für das Verhalten in flüssiger Phase zu finden, ist oftmals eine Bezugnahme auf das Verhalten im festen Zustand vorteilhaft. So z.B. wird die tetraedrische oder oktaedrische Anordnung, die für gewisse Kationen im festen Zustand bekannt ist, in Lösung, wenn nicht ausschliesslich, so wenigstens vorwiegend beibehalten.

Wir besitzen jedoch geringe Kenntnisse, wenn wir an die Möglichkeiten denken, um z.B. die Volumänderung beim Lösen oder Schmelzen, bzw. die Änderung des Wärmeinhalts der Systeme durch diese Vorgänge, dann die Änderung der Viskosität der Lösungen oder ihre elektrische Leitfähigkeit zu erklären. In solche Probleme versucht die vorliegende Arbeit einzudringen und wenigsten teilweise die Fragen zu beantworten, die sich auf die Gründe des Verhaltens der Lösungen beziehen. Experimentelle

Argumente wurden durch konduktometrische und potentiometrische Messungen erhalten die an wässrigen äthylenglykolhaltigen Systemen vorgenommen wurden, worin verschiedene Salze gelöst waren und deren Verhalten bei der Titration mit Alkalihydroxyd im Vergleich mit den betreffenden wässrigen Lösungen verfolgt wurde.

Im Fachschrifttum gibt es verhältnismässig wenige Angaben über Äthylenglykol (eg), woraus sich dessen Wirkung als Komplexbildner oder als Ligand ergeben würde; und zwar wurden einige Salze des eg mit den Kationen Cu^{2+}, Co^{2+} [2], Ni^{2+} [3], Sn^{4+} [4] erhalten, neben anderen, worin eg infolge Protonenverlusts als Anion fungiert. Ausserdem wurden einige Eigenschaften des eg beschrieben, wie die ionisierende Wirkung auf Salze [5], das Lösungsvermögen für Basen [6] und Salze [7], sowie die Korrosionswirkung von eg auf einige Metalle wie z.B. [8], [9]. In einigen Arbeiten [10] ... [12] wird auch auf die Komplexbildung mit eg hingewiesen. Die Dielektrizitätskonstante (37,7 bei 25°C) [15], fast halb so gross wie die des Wassers, und der etwas saurere Charakter, im Vergleich mit Wasser [16], machen aus eg einen schwächer basischen Liganden, der aber den Vorteil hat durch Komplexierung fünfgliedrige Ringe zu bilden. Da eg eine dem Äthylendiamin (en) analoge Struktur hat gingen wir von der Voraussetzung aus, dass eg alle strukturellen und stereochemischen Bedingungen erfüllt, um sich ähnlich en zu verhalten und folglich ebenso leicht mit fluoro- und oxygenophilen Kationen reagiert wie en mit aminophilen Kationen, die mit en, die grosse Anzahl bekannter Komplexe bilden.

2. Experimenteller Teil

Für die Bestimmungen wurden Reagentien folgender Herkunft und Reinheit verwendet: HNO_3 ch. rein, „Reactivul", Bucureşti; H_2SO_4 ch. rein, „U.A.S.", Tîrnăveni; $Be(NO_3)_2$ 50%-ige Lösung, puriss., „Serva"; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a., „Reactivul", Bucureşti; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ p.a., „Reactivul", Bucureşti; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ p.a., „Reactivul", Bucureşti; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ „Reactivul", Bucureşti; $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ p.a.; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ p.a., „Serva"; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, „BDH Lab. Reagent", England; $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ p.a., „Merck"; $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ p.a., „Soiuzhimexport", Moskau; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ch. rein, „Chemapol"; Äthylenglykol, p.a., „VEB(K) Feinchemie", Eisenach; NaOH p.a., „Chemapol"; zweimal destilliertes Wasser.

Die konduktometrischen Titrationen wurden mit der klassischen Brückenvorrichtung, die potentiometrischen dagegen mit einem pH-Messgerät MV—11 durchgeführt.

Es wurde das Verhalten bei der Titration von einem Milliäquivalent Salz verfolgt, das in 25 ml Wasser (1 ml Lösung 1 *N* in 24 ml Wasser) bzw. in 15 ml Wasser + 10 ml Äthylenglykol gelöst war.

Die ausgeführten Titrationen hatten orientierenden Charakter und gegenwärtig sind systematische Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser—Äthylenglykol-Systemen in Arbeit genommen worden. Diese Untersuchungen bezwecken die Leitfähigkeit als eine Folge des zwischen den Aquokomplexen und den Komplexen mit Äthylenglykol bestehenden Gleichegewichts zu erklären. In Abb. 1 sind die Kurven dargestellt, welche die Änderung der Leitfähigkeit beim Verdünnen mit Wasser und beim Hinzufügen von Äthylenglykol anzeigen.

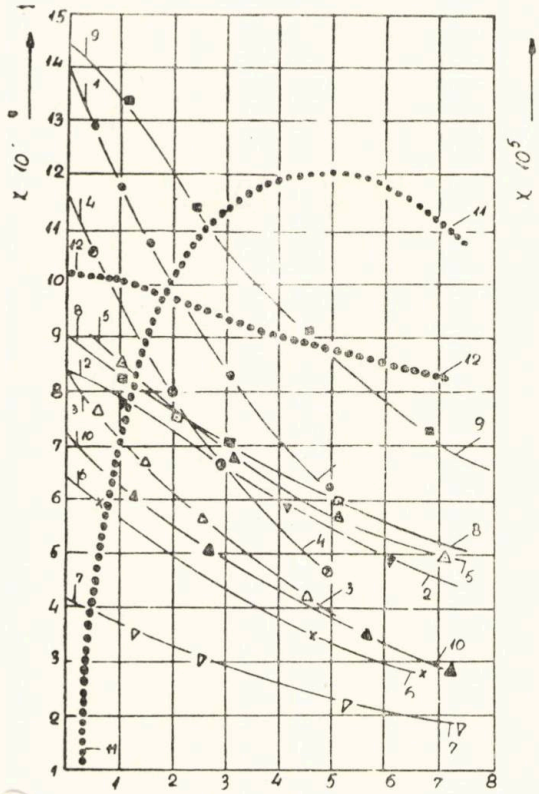


Abb. 1. — Leitfähigkeitskurven einiger Lösungen beim Verdünnen mit Äthylenglykol: *1* — $MgSO_4$ 1,5 mval in 15 H_2O, *2* — $Ni(NO_3)_2$ 1 mval in 25 H_2O, *3* — $Be(NO_3)_2$ 1 mval in 15 H_2O, *4* — $Al_2(SO_4)_3$ 1,5 mval in 15 H_2O, *5* — $Al(NO_3)_3$ 1 mval in 25 H_2O *6* — $Al_2(SO_4)_3$ 1 mval in 25 H_2O, *7* — $Cr_2(SO_4)_3$ 1 mval in 25 H_2O, *8* — $Th(NO_3)_4$ 1 mval in 25 H_2O, *9* — „$ZrOCl_2$" 1 mval in 15 H_2O, *10* — $UO_2(NO_3)_2$ 1 mval in 25 H_2O, *11* — 15 ml Wasser; die Ordinatenwerte werden auf der rechten Seite abgelesen, *12* — „$ZrOCl_2$" 1 mval in 15 ml wässriger Lösung, die mit Wasser verdünnt wurde.

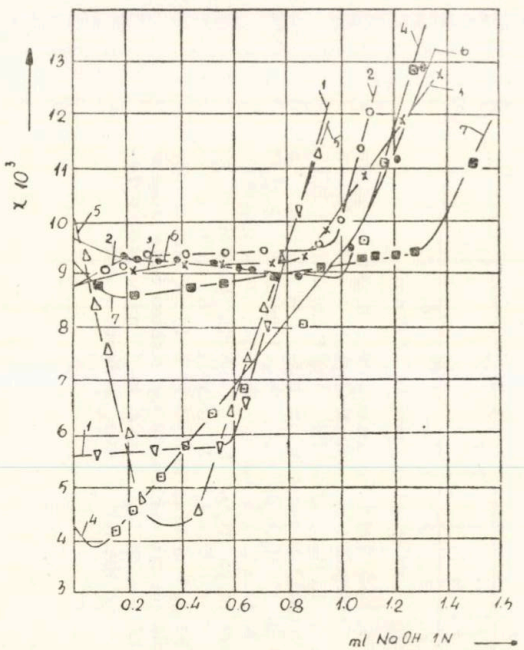


Abb. 2. — Leitfähigkeitskur venvon 25 ml wässrigen Salzlösungen mit NaOH 1 *N*: *1* — $Be(NO_3)_2$ 0,5 mval, *2* — $NiSO_4$ 1 mval, *3* — $Al(NO_3)_3$ 1 mval, *4* — $Cr_2(SO_4)_3$ 1 mval, *5* — „$ZrOCl_2$" 0,5 mval, *6* — $Th(NO_3)_4$ 1 mval, *7* — $UO_2(NO_3)_2$ 1 mval.

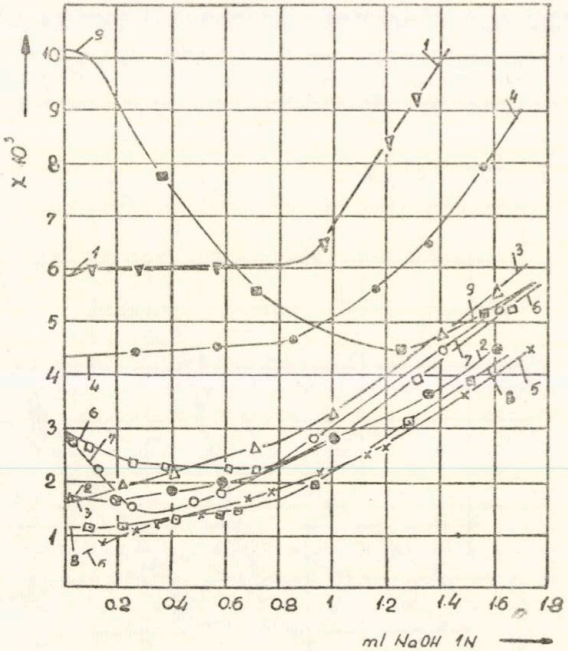


Abb. 3. — Leitfähigkeitskurven von wässrig—äthylenglykolischen Lösungen mit NaOH 1 *N*: *1* — $NiSO_3$, *2* — $Be(NO_3)_2$, *3* — $Al_2(SO_4)_3$, *4* — $Al(NO_3)_3$, *5* — $Cr_2(SO_4)_3$, *6* — $Th(NO_3)_4$, *7* — „$ZrOCl_2$", *8* — $UO_2(NO_3)_2$, *9* — H_2SO_4.

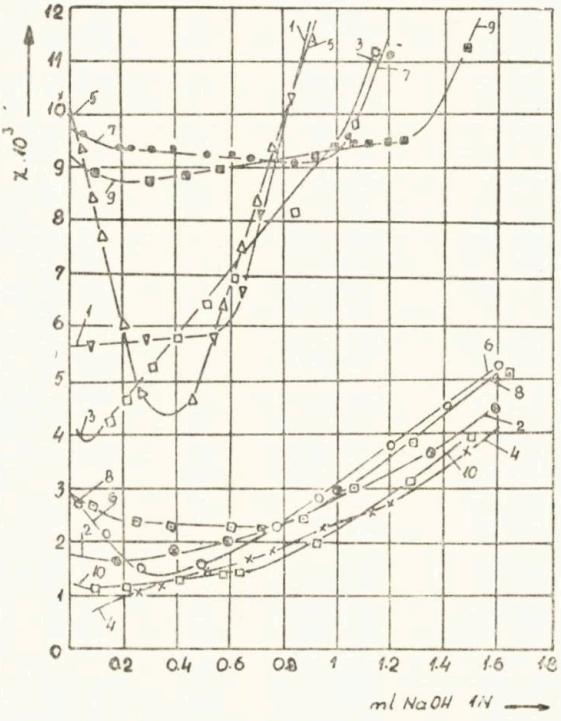


Abb. 4. — Leitfähigkeitskurven von wässrigen und wässrig — äthylenglykolischen Lösungen mit NaOH 1 *N*: *1* — $Be(NO_3)_2$ in H_2O, *2* — $Be(NO_3)_2$ in H_2O + eg, *3* — $Cr_2(SO_4)_3$ in H_2O, *4* — $Cr_2(SO_4)_3$ in HO_2 + eg, *5* — „$ZrOCl_2$" in H_2O, *6* — „Zr_2OCl_2" in H_2O + eg, *7* — $Th(NO_3)_4$ in H_2O, *8* — $Th(NO_3)_4$ in H_2O + eg, *9* — $UO_2(NO_3)_2$ in H_2O, *10* — $UO_2(NO_3)_2$ in H_2O + eg.

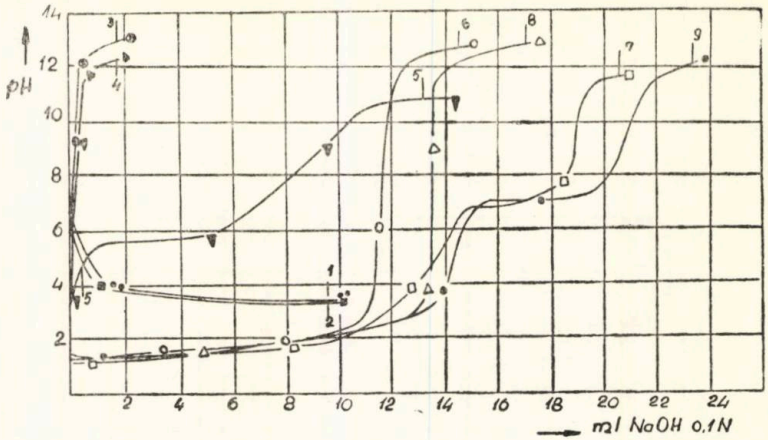


Abb. 5. — Potentiometrische Titrationskurven von 25 ml wässrigen Salzlösungen, bzw. wässrigen—äthylenglykolischen Lösungen (15 ml Wasser + 10 ml Äthylenglykol) mit NaOH 0,1 *N*: *1* — Destilliertes Wasser mit Äthylenglykol, *2* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ verdünnt mit Äthylenglykol, *3* — 25 ml Wasser titriert mit NaOH, *4* — 15 ml Wasser + 10 ml Äthylenglykol titriert mit NaOH, *5* — 25 ml Wasser + 10 ml Äthylenglykol titriert mit NaOH, *6* — 1 mval wässrige Salpetersäurelösung, *7* — 1 mval wässrige—äthylenglykolische Salpetersäurelösung, *8* — 1 mval wässrige Schwefelsäurelösung, *9* — 1 mval wässrige—äthylenglykolische Schwefelsäurelösung.

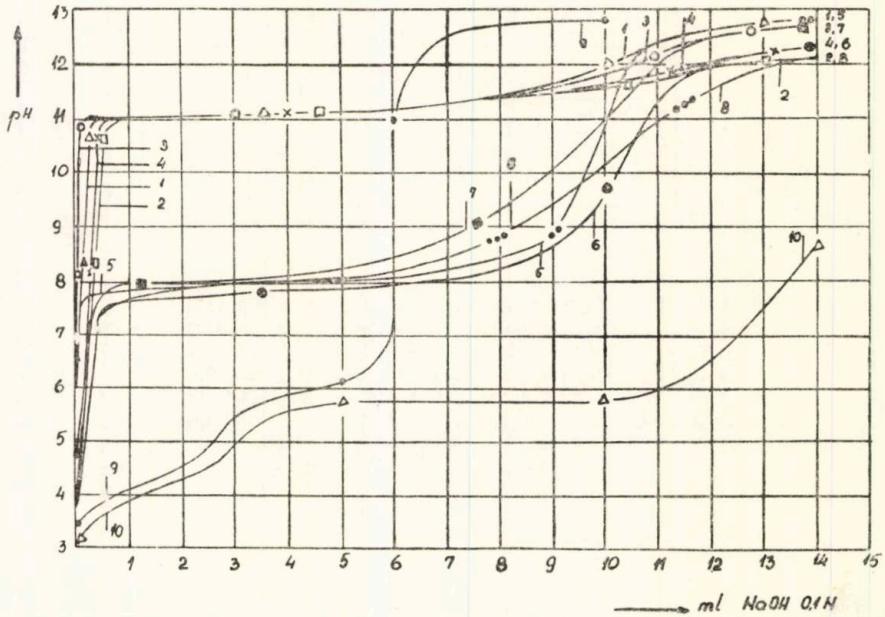


Abb. 6. — Potentiometrische Titrationskurven der wässrigen und wässrig—ätin lengl- kolischen Lösungen (15 ml + 10 ml) folgender Salze, mit NaOH 0,1 *N*: *1* — mv $Mg(NO_3)_2$ in H_2O, *2* — 1 mval $Mg(NO_3)_2$ in H_2O + eg, *3* — 1 mval $MgSO_4$ in H_2O, *4* - mv $MgSO_4$ in H_2O + eg, *5* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ in H_2O, *6* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ in H O eg *7* — 1 mval $NiSO_4$ in H_2O, *8* — 1 mval $NiSO_4$ in H_2O + eg, *9* — 0,5 mval $Be(NO_3)_2$ i H_2O *10* — 0,5 mval $Be(NO_3)_2$ in H_2O + eg.

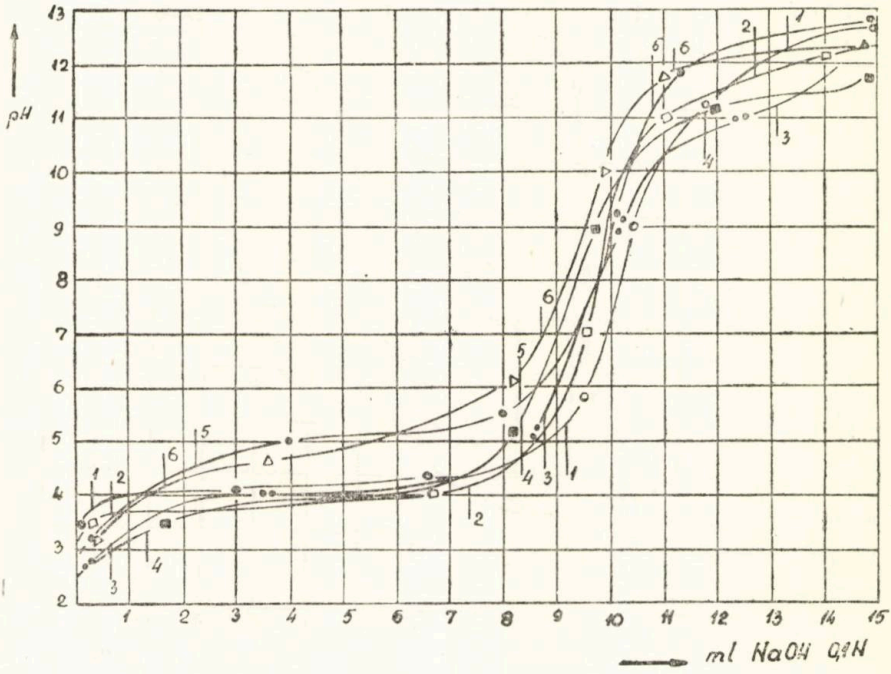


Abb. 7. — Potentiometrische Titrationskurven der wässrigen und wässrig—äthylenglykolischen Lösungen (15 ml + 10 ml) folgender Salze, mit NaOH 0,1 *N*: *1* — 1 mval Al $(NO_3)_3$ in H_2O, *2* — 1 mval $Al(NO_3)_3$ in H_2O + eg, *3* — 1 mval $Al_2(SO_4)_3$ in H_2O, *4* — 1 mval $Al_2(SO_4)_3$ in H_2O + eg, *5* — 1 mval $Cr_2(SO_4)_3$ in H_2O, *6* — 1 mval $Cr_2(SO_4)_3$ in H_2O + eg.

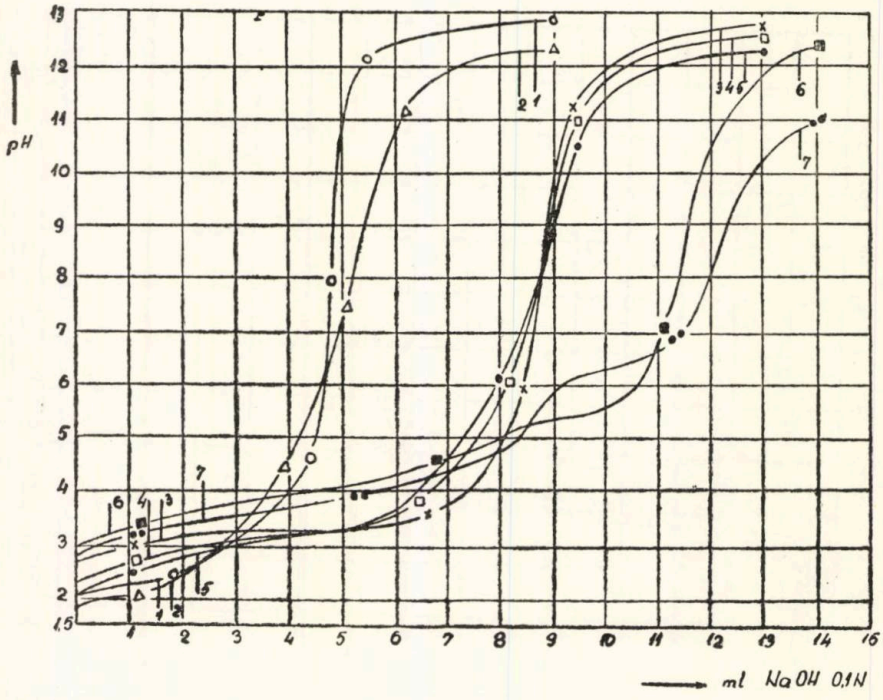


Abb. 8. — Potentiometrische Titrationskurven der wässrigen und wässrig—äthylenglykolischen Lösungen (15 ml + 10 ml) folgender Salze, mit NaOH 0,1 *N*: *1* — 0,5 mval „$ZrOCl_2$" in H_2O, *2* — 0,5 mval „$ZrOCl_2$" in H_2O + eg, *3* — 1 mval $Th(NO_3)_4$ in H_2O, *4* — 1 mval $Th(NO_3)_4$ in H_2O + 5 ml eg, *5* — 1 mval $TH(NO_3)_4$ in H_2O + eg, *6* — 1 mval $UO_2(NO_3)_2$ in H_2O, *7* — 1 mval $UO_2(NO_3)_2$ in H_2O + eg.

Gegenüber der Kurve *9* (Abb. 1), die bei der Verdünnung der frisch zubereiteten Lösung mit eg erhalten wird und die eine starke Neigung aufweist, verläuft die Kurve *12*, die sich bei der Verdünnung derselben Lösung mit Wasser bildet, weniger geneigt. Die Ordinate im Ursprung des Koordinatensystems der letzteren Kurve ist kleiner — die Leitfähigkeit ist am Anfang geringer — da die Lösung drei Wochen nach der Zubereitung verdünnt wurde, während dessen sich das Kation polymerisiert hat, was auch bei anderen Gelegenheiten beobachtet wurde, vie z.B. [13]. Die Leitfähigkeitskurven der Salze in wässrigen Lösungen sind in Abb. 2 und die in wässrig—äthylenglykolischen Lösungen in Abb. 3 dargestellt; zur Titration wurde eine Lösung von NaOH 1 *N* verwendet. In Abb. 4 sind einige Kurven dargestellt, die bei der Titration wässriger Lösungen und wässrig—äthylenglykolischer Lösungen erhalten wurden.

Bei den potentiometrischen Titrationen, die mit einer 0,1 *N* NaOH-Lösung vorgenommen wurden, sind zunächst die Änderungen der pH-Werte durch einfaches Verdünnen mit eg verfolgt worden (Abb. 5, Kurven *1* und *2*). In dieser Abbildung sind auch die Titrationskurven der Säuren (der einwertigen H^+-Kationen) dargestellt.

Abb. 6 enthält die Titrationskurven der zweiwertigen Kationen. In Abb. 7 sind die Titrationskurven der dreiwertigen Kationen dargestellt, während Abb. 8 die Titrationskurven der Kationen mit der Oxydationsstufe +4 und +6 enthält. Um störende Überschneidungen der Kurven beim Äquivalenzpunkt zu vermeiden, wurden bei den Titrationen absichtlich Salzlösungen mit verschiedenen Konzentrationen (~ 1 mval) verwendet.

Bei den Titrationen in Gegenwart von eg wurde beobachtet, dass die Einstellung der abgelesenen Endwerte innerhalb bestimmter Grenzen, sehr langsam stattfindet (in manchen Fällen bis zu einigen Stunden).

3. Diskussion

Die für die Bestimmungen verwendeten Salze ermöglichten es, vergleichende Untersuchungen über einige Faktoren durchzuführen, die das Verhalten bei der Titration beeinflussen.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Salze, einschliesslich der Oxoniumsalze (die betreffenden Säuren) sowie einige Charakteristiken des Kations angeführt.

Wir haben uns vorgenommen den Einfluss folgender Faktoren zu verfolgen: a) Oxydationsstufe des Kations, b) Koordinationszahl des Kations, c) Koordinationsgeometrie des Kations, d) Natur des Kations in Abhängigkeit von *Z* (typisches oder Übergangsmetall), e) Einfluss des Anions.

Die Koordinationsgeometrie der in Tabelle 1 angeführten Kationen entspricht dem festen Zustand und ist auch im flüssigen Zustand vorherrschend; experimentelle Belege gibt es in diesem Sinne z.B. für das tetramere Zyrkonylkation $[(H_2O)_{16}Zr_4(OH)_8]^{8+}$, welches dieselbe quadratisch-antiprismatische Anordnung sowohl in Lösung als auch im festen Zustand

besitzt [14]. Dem Proton wird infolge der Beteiligung an linearen Wasserstoffbindungen die Koordinationszahl 2 zugesprochen.

In Tabelle 2 werden die pH-Werte der wässrigen Salzlösungen, 1 mval in 25 ml Wasser, bzw. der äthylenglykolischen Lösungen, 1 mval in 15 ml H_2O + 10 ml eg angeführt.

Tabelle 1

Titrierte Salze und einige Charakteristiken des Kations

Lfd. Zahl	Salze	Ordnungs Zahl	Oxydations-stufe	Koordinations-zahl	Geometrie	Natur des Kations
1	HNO_3	1	1	2	linear	typisches Metall
2	H_2SO_4	1	1	2	linear	typisches Metall
3	$Be(NO_3)_2$	4	2	4	tetraedrisch	typisches Metall
4	$Mg(NO_3)_2$	12	2	6	oktaedrisch	typisches Metall
5	$MgSO_4$	12	2	6	oktaedrisch	typisches Metall
6	$Ni(NO_3)_2$	28	2	6	oktaedrisch	Übergangsmetall
7	$NiSO_4$	28	2	6	oktaedrisch	Übergangsmetall
8	$Al(NO_3)_3$	13	3	6	oktaedrisch	typisches Metall
9	$Al_2(SO_4)_3$	13	3	6	oktaedrisch	typisches Metall
10	$Cr_2(SO_4)_3$	24	3	6	oktaedrisch	Übergangsmetall
11	„$ZrOCl_2$“	40	4	8	quadratisches Antiprisma	Übergangsmetall
12	$Th(NO_3)_4$	90	4	8...12	wechselnd	Übergangsmetall
13	$UO_2(NO_3)_2$	92	6	6... 8	quadratisch-hexagonale Bipyramide	Übergangsmetall

Tabelle 2

pH-Werte einiger Salzlösungen in Wasser + eg (1 mval gelöst in 25 ml Wasser bzw. 15 ml Wasser + 10 ml eg; von den Beryllium- und Zirkonylkationen sind 0,5 mval verwendet worden)

Salz		$Be(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$	$MgSO_4$	$Ni(NO_3)_2$	$NiSO_4$
pH	Wasser	3,5	6,05	6,05	6,05	4,7
	Wasser + eg	3,1	3,85	3,7	3,8	3,85
Salz		$Al(NO_3)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Cr_2(SO_4)_3$		
pH	Wasser	3,2	2,4	2,85		
	Wasser + eg	3,2	2,4	2,85		
Salz		„$ZrOCl_2$“	$Th(NO_3)_4$	$UO_2(NO_3)_2$		
pH	Wasser	2,05	2,65	2,95		
	Wasser + eg	1,8	2,05	2,8		

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass sich die pH-Werte der Lösungen von Salzen der dreiwertigen Metalle in Gegenwart von eg nicht verändern. Die Lösungen der zweiwertigen Magnesium- und Nickelkationen haben in Gegenwart von eg niedrige pH-Werte, die denen der Lösung von eg + Wasser entsprechen, wie aus den Kurven *1* und *2* der Abb. 5 ersichtlich ist. Die Azidität dieser Salzlösungen ist auf den saureren Charakter von eg zurückzuführen; diese Tatsache, die aus allen potentiometrischen Titrationskurven hervorgeht, wurde auch im Fachschrifttum für nichtwässrige Lösungen angezeigt [15]. Interessant ist die Tatsache, dass die wässrigen Lösungen von Kationen mit einer höheren Oxydationsstufe (Th^{4+}, $[Zr(OH)_2]_4^{8+}$, UO_2^{2+}) bei pH < 3, in Gegenwart von eg kleinere pH-Werte haben. Dies ist ohne Zweifel einer festeren Koordinierung von eg mit dem Kation zuzuschreiben, was eine grössere Beweglichkeit der Protonen des eg verursacht und zu kleineren pH-Werten der Lösungen führt. Die beim Vermischen von Wasser mit eg erhaltene Leitfähigkeitskurve hat ein Maximum bei einem Volumverhältnis von Wasser: eg = 3:1, was einem Molverhältnis von ungefähr 9:1 entspricht (Abb. 1 — Kurve *11*). Bei diesem Verhältnis ist das Gleichgewicht:

$$HO-CH_2-CH_2-OH + H_2O \rightleftarrows HO-CH_2-CH_2-O^- + H_3O^+$$

am meisten zugunsten der Ionen verschoben, ohne dass ihre Beweglichkeit im Vergleich zu der im Wasser, fühlbar abnimmt. Die Tatsache, dass die Vergrösserung des Anteils an Äthylenglykol eine Verminderung der Leitfähigkeit verursacht, ist der zunehmenden Viskosität zu verdanken, wodurch die Beweglichkeit der Ionen abnimmt. Aus diesem Grunde ist auch das Ionenprodukt von eg (pK = 15,60) kleiner als das des Wassers (pK = 14) [16]. In Abb. 1, Kurve *12*, wird die Verminderung der Leitfähigkeit einer wässrigen, drei Wochen alten „$ZrOCl_2$"-Lösung durch einfaches Verdünnen gezeigt. Infolge der Verdünnung mit Wasser erhält die Kurve, die fast geradlinig verläuft, eine sanfte Neigung, im Gegensatz zu einer frisch zubereiteten Lösung desselben Salzes (Kurve *9*) deren Leitfähigkeit beim Hinzufügen von eg sehr stark abnimmt; dasselbe wird auch bei anderen Salzen beobachtet (Abb. 1 — Kurven *1* ... *10*). Die in Abb. 1 dargestellten Kurven *4...6* zeigen die Wirkung der Konzentration für Lösungen von Aluminiumsalzen. Es ist ersichtlich, dass mit wenig eg — am Anfang der Verdünnung — die Kurven ein starkes Gefälle haben, was auf eine Blockierung der Ionen durch Komplexierung hinweist. Der gleiche Verlauf einiger Kurven, *1* mit *4*, *2* mit *6* und *8*, *5* mit *10* zeigt, dass äquivalente Mengen verschiedener Salze dieselben Titrationskurven haben, die sich in einigen Fällen nur durch die Ordinate im Ursprung des Koordinatensystems voneinander unterscheiden. In Abb. 2 sind die Titrationskurven der wässrigen Lösungen mit NaOH 1 *N* dargestellt, woraus ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der Natur des Salzes ersichtlich ist. Wie die in Abb. 3 dargestellten Kurven zeigen, haben dieselben Salze in Gegenwart von eg ein homogeneres und ähnlicheres Verhalten.

Vergleicht man die mit denselben Salzen in Gegenwart und in Abwesenheit von eg erhaltenen Kurven der Abb. 4, so ergibt sich, dass eg eine Verminderung der Leitfähigkeit der Ionen verursacht aber gleichzeitig auch die Veränderung der Leitfähigkeit im Verlauf der Titration abschwächt und sowohl die Bildung von Ionenassoziationen als auch deren Dissoziation erschwert wird. Die grössten Unterschiede werden beim Zirkonylkation beobachtet, welches mit grosser Leichtigkeit polymerisiert und in wässrigen Lösungen grosse Veränderungen der Leitfähigkeit aufweist, während in Gegenwart von eg diese Veränderungen sehr klein sind.

Die in Abb. 5 dargestellten potentiometrischen Titrationskurven zeigen, dass beim Verdünnen der Salzlösung eines zweiwertigen oktaedrischen Kations mit eg, wie dies z.B. Ni^{2+} ist, derselbe Kurvenlauf wie beim Hinzufügen von eg zu Wasser erhalten wird und auch die pH-Werte in demselben Masse abnehmen. Erreicht die hinzugefügte Menge 5 ml eg in 15 ml Wasser oder Salzlösung, so ist zwischen den pH-Werten beider Systeme kein Unterschied zu bemerken (Abb. 5 — Kurve *1* und *2*), was auf einen sauren Charakter von eg in wässriger Lösung hinweist.

Die mit NaOH 0,1 *N* durchgeführten Titrationen von Wasser und von Wasser (15 ml) mit eg (10 ml) (Abb. 5 — Kurve *3* und *4*) zeigen eine Verschiebung der pH-Werte, wodurch der saurere Charakter der Lösungen von eg gegenüber Wasser erneut bestätigt wird. Überraschend wirkt die Tatsache, dass bei der Titration von 25 ml Wasser + 10 ml eg, ein Teil der erhaltenen Kurven, bei pH -Werten unter 7, einem Puffergemisch entspricht (Kurve *5*) ; ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Titration von Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet (Kurve *7* und *9*). In diesen Lösungen ist das Verhältniss Wasser : eg ungefähr 3 : 1, für welches die grösste Leitfähigkeit gefunden wurde. Aus dieser Abbildung ist gleichfalls ersichtlich, dass eg den Verlauf der Neutralisationskurve der H_3O^+-Ionen nicht beeinflusst.

Aus den in Abb. 6 dargestellten potentiometrischen Titrationskurven ergibt sich, dass Mg^{2+} und Ni^{2+}, die beide Kationen mit oktaedrischer Symmetrie sind, sich gleichartig verhalten, und nur eine Verschiebung der pH-Werte in Abhängigkeit von der Azidität des Aquokomplexes zeigen. Ein Einfluss des Anions ist nur gegen Ende der Titration zu beobachten. Das Berylliumkation verhält sich gänzlich verschieden, da es eine tetraedrische Symmetrie hat (Kurve *9* und *10*). Da sich während der Titration basische Kationen, wie z.B. das trimere Berylliumhydroxikation $[Be(OH)]_3^{3+}$ bilden, treten am Anfang der Kurve, bei zunehmenden pH-Werten, Inflexionen auf. Danach bleiben, selbst bei Hinzufügen eines Überschusses von NaOH die pH-Werte konstant (5,7).

Aus Abb. 7 ist ersichtlich, dass Al^{3+} und Cr^{3+}, die ebenfalls oktaedrisch sind, sich sehr ähnlich verhalten, und die entsprechenden Kurven dieselbe Form haben.

Während die Titrationskurven der zweiwertigen Kationen in Lösungen mit eg unterhalb der Kurven der wässrigen Lösungen verlaufen, sind bei den dreiwertigen Kationen je zwei Schnittpunkte zu beobachten. Demnach

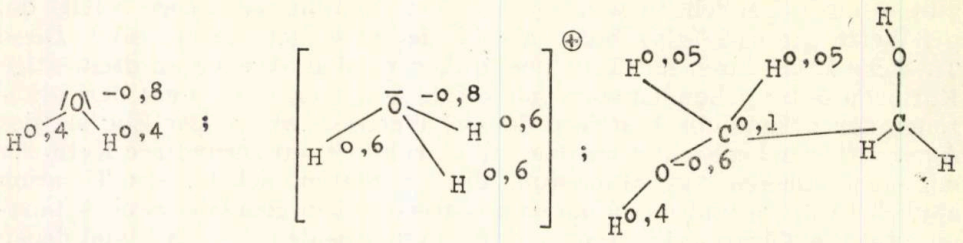
gibt es einen Bereich, in welchem bei einer bestimmten Menge NaOH die pH-Werte der eg-Lösung höher als die der wässrigen Lösung sind. Diese Tatsache kann durch die Annahme erklärt werden, dass eg an dreiwertige Kationen fester gebunden wird und auf diese Art zusammen mit den OH^--Ionen der Lösung ein Ansteigen des pH-Wertes bewirkt. Der Einfluss des Anions ist, wie beobachtet werden kann, auch hier nur gering. Die Kationen mit einer höheren Oxydationsstufe als 3, verhalten sich bei der Titration ähnlich (Abb. 8) und die erhaltenen Kurven haben ebenfalls zwei Schnittpunkte. Die Titrationskurven für UO_2^{2+} unterscheiden sich stark von denen der anderen drei- und vierwertigen Kationen. Dies ist der besonderen Symmetrie des UO_2^{2+}-Ions zuzuschreiben, in welchem die beiden Sauerstoffatome linear an das Uranatom gebunden sind, und die Form des Komplexes bipyramidal ist. Das Zirkonylkation hat keine solche Bindungen, weshalb die erhaltenen Kurven ähnlich denen des Thoriumkations und der anderen dreiwertigen Kationen verlaufen.

Sowohl die konduktometrischen als auch die potentiometrischen Titrationen stimmen hinsichtlich des Verhaltens von eg in wässrigen Lösungen als schwacher Ligand und als schwache Säure gegenüber Wasser, überein. Stabilere Komplexe bilden drei- und mehrwertige Kationen, deren potentiometrische Titrationskurven sich überschneiden.

Die geringe Stabilität der gebildeten Komplexe ergibt sich aus der Tatsache, dass im allgemeinen die Fällung ähnlich, jedoch mit einer etwas grösseren Menge NaOH (1 ... 2 ml 0,1 *N*) in Gegenwart von eg, stattfindet ; Th^{4+} benötigt zur Fällung etwas mehr NaOH (4 ml NaOH 0,1 *N*), was einer festeren Bindung an eg zu verdanken ist.

Da eg einen saureren Charakter als Wasser hat, nimmt die Koordinationsfähigkeit gegenüber Kationen ab. Andererseits wird die Stabilität durch die Bildung chelatischer fünfgliedriger Ringe günstig beeinflusst. Der Grund zur Bildung schwacher Komplexe muss einerseits in den Teilladungen der Donator-Sauerstoffatome in Abhängigkeit von der Elektronegativität der sie aufbauenden Atome, andererseits in Möglichkeiten die der stereochemische Aufbau der Komplexe bietet, gesucht werden.

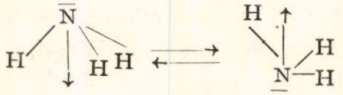
Auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz der Atome, kann die Verteilung der Teilladungen in einem Molekül nach Pauling, aufgrund des prozentuellen Ionencharakters der einer Bindung zukommt, abgeschätzt werden [17]. Da infolge der Teilladungen, die Atome dieselbe Elektronegativität erhalten, stellt die Grösse der Ladungen ein Mass für die Deformation der Bindungen dar. Weil es sich nur um eine Abschätzung handelt, wird eine Anhäufung der Teilladungen nur an den elektronegativen Atomen der Bindungen angenommen. Die Beibehaltung derselben Teilladungen selbst wenn die Koordinationszahl sich verändert, ist der Veränderung der Elektronegativität gleichzeitig mit der Koordinationszahl zu verdanken. So z.B. haben die Teilladungen der Atome in Wasser, in H_3O^+ und in eg folgende Werte :



wobei H—O 40% Ionencharakter hat, C—O 20% und C—H 5%.

Da die Teilladung der Sauerstoffatome in eg kleiner als in Wasser ist, sind diese Atome schwächere Donatoren und die Protonen sind beweglicher als in Wasser, wodurch der saurere Charakter des eg verursacht wird.

Die Stabilität der Chelatringe mit eg wird durch einen bedeutenden sterischen Faktor vermindert: während die Äthylendiaminkomplexe Stickstoff enthalten, dessen Koordinationszahl durch komplexierung von 3 auf 4 verändert wird, wodurch starre tetraedrische Richtungen erhalten werden, bewirken die Sauerstoffatome eine Veränderung der Koordinationszahl von 2 auf 3. Für die Koordinationszahl 3 aber wird eine nicht starre Struktur gebildet, ähnlich den Stickstoffverbindungen mit der Koordinationszahl 3, wie z.B. im Falle von Ammoniak:



Das Fehlen der Starrheit bei der Koordinierung hat zur Folge, dass die Äthylengruppe ihre räumliche Orientierung schon bei gewöhnlicher Temperatur d.h. bei Vibrationsenergien verändert. Dies ist der Grund, dass die Bildung der Kristallgitter der Komplexe mit eg erschwert wird, und selbst die schon gebildeten sich leicht zersetzen (60° ... 80°C) [2], [3], ähnlich den Salzen mit Kristallwasser, welche gleichfalls leicht schmelzen. Die Hydroxoniumsalze haben deshalb in Gegensatz zu den Ammoniumsalzen selten höhere Schmelzpunkte als bei Raumtemperatur. Dies ist nicht nur dem Fehlen der Starrheit des Liganden sondern auch — was wir unterstreichen möchten — der Nichtstarrheit des Koordinationspolyeders, und sogar der Veränderung der Koordinationszahl mit einem minimalen Energieaufwand zu verdanken [1], [18]. Jedes Kation besitzt eine Koordinationszahl, die es bevorzugt, jedoch kann in Lösung die räumliche Anordnung und sogar die Zahl der Liganden, d.h. die Koordinationszahl selbst, verändert werden. So z. B. ist bei der Koordinationszahl 5 der Unterschied zwischen den Energien der trigonalen Bipyramide und der

quadratischen Pyramide gering, ebenso wie bei der Koordinationszahl 8 zwischen Antiprisma und Dodekaeder. Der Übergang von der oktaedrischen Sechserkoordination zur Koordinationszahl 5 oder 7, findet ebenso mit Leichtigkeit statt, u. zw. um so leichter je grösser die betreffende Koordinationszahl ist.

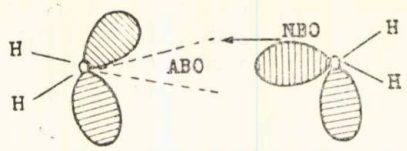
Die Nichtstarrheit des Liganden, zu der die des Zentralions hinzukommt, ist der Hauptgrund für die Bildung von Komplexen mit eg in Lösung, die aber nur schwer kristallisieren und leicht schmelzen.

Es ergibt sich die Frage, ob unsere Vorstellungen über die Koordinierung in Lösung richtig sind, und dies in welchem Masse, d.h. ob die verschiedenen Arten von Komplexen, die sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden, als individuelle Einheiten dargestellt werden können. Die Beantwortung dieser Frage hängt davon ab, in welchem Masse die Möglichkeit besteht, die tatsächlich bestehenden Strukturen wiederzugeben. Sicher werden in erster Näherung die verschiedenen Arten von Komplexionen isoliert behandelt, jedoch müssen die Ionenassoziationen, und auch die verschiedenen Arten der Wechselwirkung, die zwischen Ionen und Lösungsmittel möglich sind, in Betracht gezogen werden, um einige globale Eigenschaften der Lösungen erklären zu können.

So z.B. kann wasserfreies $AlCl_3$ in eg nicht bis zu einem bestimmten Grenzwert gelöst werden, da die Viskosität so weit zunimmt bis eine glasartige Masse entsteht. Die Koordinierung von eg an das Aluminiumkation bewirkt, dass die Teilladung des H-Atoms zunimmt und stärkere Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen eg-Molekülen entstehen; diese werden von einem Molekül zum anderen übertragen, was ein Anwachsen der Viskosität und eine Verkleinerung des Volumens unter Wärmeentwicklung zur Folge hat. Obgleich die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen von einem Molekül zum anderen abnimmt, werden dennoch alle Lösungsmittelmoleküle in Assoziationen miteinbegriffen.

Der Einfluss der Anionen ist verhältnismässig gering, obgleich deren Geometrie verschieden ist (SO_4^{2-} — tetraedrisch, NO_3^- — dreieckig, Cl^- — monoatomisch). Die Anionen können einerseits Wasserstoffbrückenbindungen mit den Lösungsmittelmolekülen bilden, und andererseits können Donator—Akzeptor-Bindungen mit Wasser oder eg entstehen, die von derselben Art, wie die beim Schmelzen des Eisens sind, wenn das Volumen des Wassers bei zu 4°C abnimmt.

Bestehen im Eis nur Wasserstoffbrückenbindungen, so können die Wassermoleküle teilweise auch Donator—Akzeptor-Bindungen zwischen zwei Sauerstoffatomen bilden, wobei ein Atom als Akzeptor auf das Antibindungsorbital (ABO), während das andere Atom als Donator auf das nichtbindende Orbital (NBO) wirkt.



Akzeptor *Donator*

Da die Symmetrie der Antibindungsorbitale der verschiedenen Anionen Unterschiede aufweist, wird das Verhalten der Salzlösungen, vor allem bei Titrationen mit einem Überschuss von NaOH 0,1 *N* beeinflusst.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Unterschiede im Verhalten einiger wässrigen Salzlösungen sowie von Lösungen in Wasser + eg, vorwiegend der Oxydationsstufe und der räumlichen Anordnung des Kations und nur in sehr geringem Masse der Ordungszahl *Z* und dem Anion zu verdanken sind. Äthylenglykol ist in Lösung in demselben Sinne wie Wasser bestrebt, Komplexe zu bilden, und wird um so fester an Kationen gebunden, je grösser deren Oxydationsstufe ist.

Desgleichen befindet sich eg in einem Säure — Basen-Gleichgewicht mit Wasser und fungiert gegenüber diesem als Säure. Unsere hier begonnenen Arbeiten werden weiter fortgesetzt und es wird das Verhalten von eg gegenüber Kationen unter verschiedenen Bedingungen, sowie die Herstellung einiger eg-Komplexe verfolgt.

Eingegangen am 8. II 1970

Technische Hochschule,
Timișoara

LITERATURVERZEICHNIS

1. Muetterties E. I., Wright C. M., Quart. Rev., (1), 1967, **XXI**, p. 115.
2. Grün A. D., Bockisch F., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1908, **41**, S. 3470.
3. Grün A. D., Boedecker E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1910, **43**, S. 1054.
4. Pfeiffer P., Z. anorg. Ch., 1914, **87**, S. 244.
5. Walden P., Z. Phys. Chemie, 1906, **54**, S. 137.
6. Wurtz Ch. A., Ann. de Chim. et de Phys., (3), 1859, **55**, p. 412.
7. Walden P., Phys. Chemie, 1906, **55**, S. 684.
8. Thompson P. F., Lurking A. F., Corrosion, 1957, **13**, p. 531 t.
9. Craig Lee H. Jr., Woods Patrick H., Corrosion, 1960, **16**, p. 457 t.
10. Caro Ruiz I., MacEwan D.M.C., Nature, 1955, **176**, p. 1169.
11. Ivekovic H., Vrbaski T., Pavlovici D., Croat. Chem. Acta, 1956, **28**, p. 101.
12. Zutshi Kamala, Gaur J. N., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., (2), 1965, **46**, p. 91.
13. Drăgulescu C., Simonescu T., Policek S., Talanta, 1964, **11**, p. 747.
14. Muha G. M., Vaughan P. A., J. Chem. Phys., 1960, **33**, p. 194.
15. Палит С. Р., Дас Н. Н., Сомаяджулу Г. Р., *Неводное титрование.* Госхимиздат, М., 1958, (aus dem englischea übersetzt).
16. Kreskov A. P., Bikova L. M., Kazarian N. A., *Titrarea în mediu neapos.* Ed. tehn., Buc., 1969, (aus dem russischen übersetzt).
17. Pauling L., *Die Natur der chemischen Bindung.* Verlag Chemie, GMBH Weinheim/Bergstr., 1962, S. 94—95.
18. Lippard S. J., *Progress in Inorganic Chemistry.* Vol. **8**, Cotton, F. A. Interscience Publishers, New-York-London-Sydney, 1967, p. 167.

UNELE PROPRIETĂȚI ALE SOLUȚIILOR ÎN FUNCȚIE DE COORDINAREA PARTICULELOR CONSTITUTIVE

Etilenglicolul ca ligand

(Rezumat)

S-au întreprins cercetări conductometrice și potențiometrice cu caracter orientativ asupra unor sisteme constituite din nitrați și sulfați și s-a comparat comportarea lor în soluții apoase ce conțin etilenglicol.

Diferențele observate se explică prin proprietățile de acid slab și ligand ale etilenglicolului.

Asemănările și deosebirile care există între diferiți complecși, funcție de natura cationului, se datoresc în special treptei de oxidare și aranjării spațiale (geometrice) din complex și numai în măsură redusă numărului de ordine *Z*.

Dacă se compară proprietățile complexante ale etilenglicolului cu etilendiamina atunci diferențele în comportare se explică ca o consecință a rigidității atinse datorită complexării.

Proprietățile soluțiilor (modificarea volumului, conductibilitatea, viscozitatea) se datoresc interacțiunii donor—acceptor între ioni și moleculele de solvent, sarcinile formale ale ionilor repartizîndu-se nu numai asupra liganzilor din vecinătatea nemijlocită — asupra complexului — ci asupra întregului sistem.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Curbele de conductibilitate ale cîtorva soluții la diluarea cu etilenglicol: *1* — $MgSO_4$ 1,5 mval în 15 H_2O, *2* — $Ni(NO_3)_2$ 1 mval în 25 H_2O, *3* — $Be(NO_3)_2$ 1 mval în 15 H_2O, *4* — $Al_2(SO_4)_3$ 1,5 mval în 15 H_2O, *5* — $Al(NO_3)_3$ 1 mval în 25 H_2O, *6* — $Al_2(SO_4)_3$ 1 mval în 25 H_2O, *7* — $Cr_2(SO_4)_3$ 1 mval în 25 H_2O, *8* — $Th(NO_3)_4$ 1 mval în 25 H_2O, *9* — „$ZrOCl_2$" 1 mval în 15 H_2O, *10* — $UO_2(NO_3)_2$ 1 mval, în 15 H_2O, *11* — 15 ml apă; -alorile ordonatei se citesc pe partea dreaptă, *12* — „$ZrOCl_2$" 1 mval soluție apoasă, care sa diluat cu apă.

Fig. 2. — Curbele de conductibilitate a 25 ml soluție apoasă de sare cu NaOH 1 *N*: *1* — $Be(NO_3)_2$ 0,5 mval, *2* — $NiSO_4$ 1 mval, *3* — $Al(NO_3)$ 1 mval, *4* — $Cr_2(SO_4)_3$ 1 mval, *5* — „$ZrOCl_2$" 0,5 mval, *6* — $Th(NO_3)_4$ 1 mval; *7* — $UO_2(NO_3)_2$ 1 mval.

Fig. 3. — Curbele de conductibilitate ale soluțiilor apă—etilenglicol cu NaOH 1 *N*: *1* — $NiSO_4$, *2* — $Be(NO_3)_2$, *3* — $Al_2(SO_4)_3$, *4* — $Al(NO_3)_3$, *5* — $Cr_2(SO_4)_3$, *7* — „$ZrOCL_2$", *8* — $UO_2(NO_3)_2$, *9* — H_2SO_4.

Fig. 4. — Curbele de conductibilitate ale soluțiilor apoase și apă — etilenglicol cu NaOH 1 *N*: *1* — $Be(NO_3)_2$ în H_2O, *2* — $Be(NO_3)_2$ în H_2O + eg, *3* — $Cr_2(SO_4)_3$ în H_2O, *4* — $Cr_2(SO_4)_3$ în H_2O + eg, *5* — „$ZrOCL_2$" în H_2O, *6* — „$ZrOCl_2$" în H_2O + eg, *7* — $Th(NO_3)_4$ în H_2O, *8* — $Th(NO_3)_4$ în H_2O + eg, *9* — $UO_2(NO_3)_2$ în H_2O, *10* — $UO_2(NO_3)_2$ în H_2O + eg.

Fig. 5. — Curbele de titrare potențiometrică a 25 ml soluție de sare apoasă și apă — etilenglicol (15 ml apă + 10 ml etilenglicol) cu NaOH 0,1 *N*: *1* — apă distilată cu etilenglicol, *2* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ diluat cu etilenglicol, *3* — 25 ml apă titrată cu NaOH, *4* — 15 ml apă + 10 ml etilenglicol titrat cu NaOH; *5* — 25 ml apă + 10 ml etilenglicol titrat cu NaOH, *6* — 1 mval soluție apoasă de acid azotic, *7* — 1 mval soluție de acid azotic în apă—etilenglicol, *8* — 1 mval soluție de acid sulfuric—apă, *9* — 1 mval soluție de acid sulfuric—apă—etilenglicol.

Fig. 6. — Curbele de titrare potențiometrică ale soluțiilor în apă și în amestec apă—etilenglicol (15 ml + 10 ml) a următoarelor săruri, cu NaOH 1 *N*: *1* — 1 mval $Mg(NO_3)_2$ în H_2O, *2* — 1 mval $Mg(NO_3)_2$ în H_2O + eg, *3* — 1 mval $MgSO_4$ în H_2O, *4* — 1 mval $MgSO_4$ în H_2O + eg, *5* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ în H_2O, *6* — 1 mval $Ni(NO_3)_2$ în H_2O + eg, *7* — 1 mval $NiSO_4$ în H_2O, *8* — 1 mval $NiSO_4$ în H_2O + eg, *9* — 0,5 mval $Be(NO_3)_2$ în H_2O, *10* — 0,5 mval $Be(NO_3)_2$ în H_2O + eg.

Fig. 7. — Curbele de titrare potențiometrică ale soluțiilor în apă și amestec apă—etilenglicol (15 ml + 10 ml) ale următoarelor săruri, cu NaOH 0,1 *N*: *1* — 1 mval $As(NO_3)_3$ în H_2O, *2* — 1 mval $Al(NO_3)_3$ în H_2O + eg, *3* — 1 mval $Al_2(SO_4)_3$ în H_2O, *4* — 1 mval $Al_2(SO_4)_3$ în H_2O + eg, *5* — 1 mval $Cr_2(SO_4)_3$ în H_2O, *6* — 1 mval $Cr(SO_4)_3$ în H_2O + eg.

Fig. 8. — Curbele de titrare potențiometrică ale soluțiilor în apă și în amestec apă—etilenglicol (15 ml + 10 ml) ale următoarelor săruri, cu NaOH 0,1 *N*: *1* — 0,5 mval „$ZrOCl_2$" în H_2O, *2* — 0,5 mval „$ZrOCl_2$" în H_2O + eg, *3* — 1 mval $Th(NO_3)_4$ în H_2O, *4* — 1 mval $Th(NO_3)_4$ în H_2O + 5 ml eg, *5* — 1 mval $Th(NO_3)_4$ în H_2O + eg, *6* — 1 mval $UO_2(NO_3)_2$ în H_2O, *7* — 1 mval $UO_2(NO_3)_2$ în H_2O + eg.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 547.441; 547.962.9

RECHERCHES CONCERNANT LA RÉACTION DES DIALDÉHYDES AVEC LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS DE QUELQUES AMINO-ACIDES QUI SE TROUVENT DANS LA STRUCTURE DU COLLAGÈNE

PAR

GH. ALEXA, D. CHISĂLIȚĂ et GH. CHIRIȚĂ

1. Introduction

Bien que dans la littérature de spécialité ont paru dans les dernières années de nombreuses études concernant le comportement au tannage des dialdéhydes, on dispose cependant d'un nombre réduit de donnés quant au mécanisme de la réaction dialdéhyde—collagène.

Les aldéhydes réactionnent avec les groupements basiques du collagéne lorsque ceux-ci se trouvent dans un état non chargé du point de vue électrique. Leur combinaison est fortement influencée par le pH des solutions, par la concentration des solutions en aldéhyde et par la durée de contact [1].

La plupart des recherches concernant le mode de réaction des aldéhydes avec les groupements réactifs du collagène ont été effectuées sur la poudre de peau ou sur la peau en tripe en cherchant d'expliquer la nature des groupements basiques du collagène qui participent à la réaction.

2. Partie expérimentale

Dans le présent travail on étudie les possibilités de combinaison de certaines dialdéhydes, à savoir : l'aldéhyde glutarique, le glyoxale et l'aldéhyde α-hydroxiadipinique, avec les principaux groupements réactifs du collagène en fonction du pH et de la durée de combinaison. Dans ce but on a pris, pour les essais, les amino-acides qui constituent la plus grande proportion de la structure du collagène : le glycocolle, la sérine, la proline, la lysine, l'arginine et encore la glycil-glycine.

Les recherches ont été effectuées dans un domaine de valeurs du pH compris entre 2 et 11. On a préparé des solutions d'amino-acides et d'aldéhydes ayant une concentration de 1 milimol pour 100 ml de solution, en utilisant comme système tampon le chlorure de potassium et l'acide chlorhydrique pour pH = 2, le phosphate disodique et l'acide citrique pour pH = 2 ... 7, le phosphate monopotasique et le borax pour pH = 8 ... 9,

le carbonate de sodium et l'acide chlorhydrique pour pH = 10 et, enfin, la carbonate de sodium pour pH = 11 [2].

Pour chaque essai, pour 20 ml de solution d'amino-acide on a ajouté 20 ml de solution de dialdéhyde et après une période de contact de 1 ; 3 ; 5 ; 15 ; 30 et 60 min on a déterminé la quantité d'aldéhyde non combinée.

Le dosage des dialdéhydes de la solution a été effectué selon la méthode de Fein et Harris [3]. Les résultats obtenus après la réaction des aminoacides avec les dialdéhydes ont été groupés par rapport aux groupements basiques caractéristiques des amino-acides étudiés.

2.1. Le groupement aminique

Parmi les groupements basiques libres du collagène qui se combinent avec les aldéhydes, le groupement aminique semble être le plus important [4] ... [8]. Dans la structure du collagène il y a deux catégories de groupements aminiques libres : le groupement α-aminique des amino-acides terminaux des chaînes polypeptidiques et le groupement ε-aminique des chaînes latérales de la lysine. Dans la littérature de spécialité on ne trouve pas citées des recherches qui mettent en evidence le comportement différent de réaction des groupements α- et ε-aminiques avec les aldéhydes [9] ; c'est pour cela qu'on a considéré dans les recherches le glycocolle et la sérine qui possèdent des groupements aminiques, la lysine qui a dans sa constitution un groupement α-aminique et un groupement ε-aminique et la proline qui possède un groupement aminique secondaire.

La combinaison du glycocolle avec le glyoxale, l'aldéhyde glutarique et l'aldéhyde α-hydroxi-adipinique est représentée dans les fig. 1 ... 3. Pour toutes les dialdéhydes étudiées, la réaction des groupements α-aminiques du glycocolle commence à être perceptible à partir du pH = 4,25 et croît en intensité jusqu'à pH = 7,10, ensuite la réaction commence à diminuer au fur et à mesure qu'augmente la valeur du pH. L'aldéhyde glutarique se combine en plus grande quantité et plus énergiquement que les autres deux dialdéhydes, tandis que l'aldéhyde α-hydroxi-adipinique possède une réactivité faible avec le glycocolle. Les réactions qui ont lieu entre le groupement aminique du glycocolle et les groupements carboniliques des dialdéhydes sont du deuxième degré. Cette conclusion est basée sur le fait que l'équation de la vitesse de réaction.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

pour les réactions du deuxième degré, est vérifiée. Dans ce but on représente, en fonction de temps l'expréssion $\log[(b - x)/(a - x)]$, où $b - x$ représente la variation de la concentration en dialdéhyde, $a - x$ — la variation de la concentration en glycocolle (les deux quantités sont exprimées en mols/l) et x représente la nombre de mols de dialdéhyde réactionnée dans le temps t.

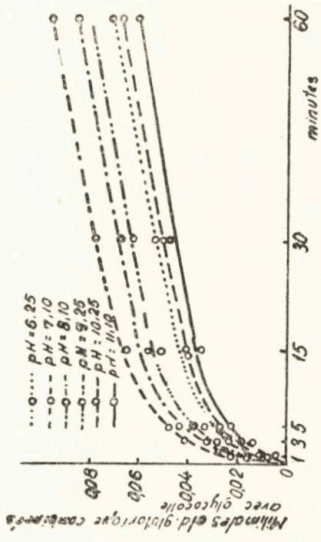


Fig. 1

Fig. 2

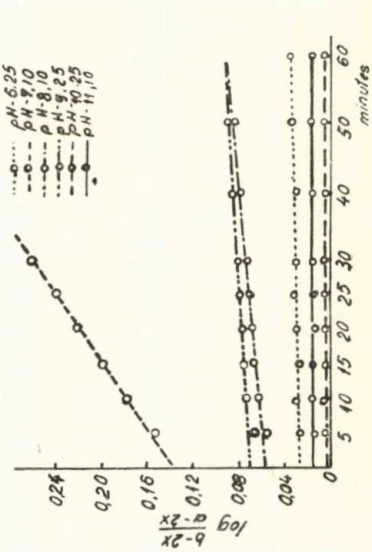


Fig. 4

Fig. 3

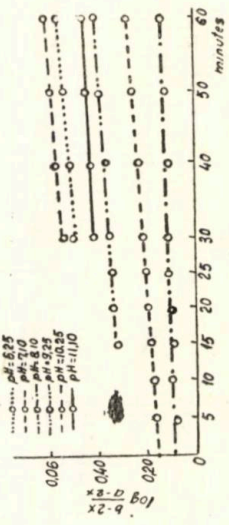


Fig. 6

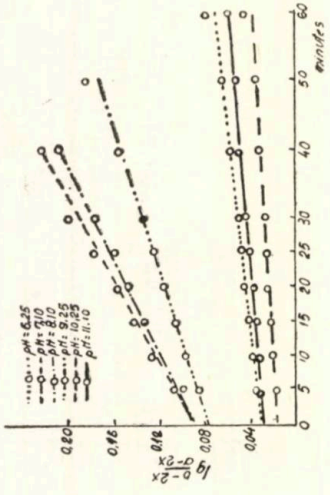


Fig. 5

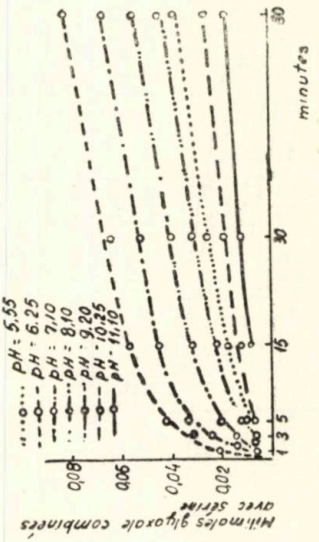


Fig. 8

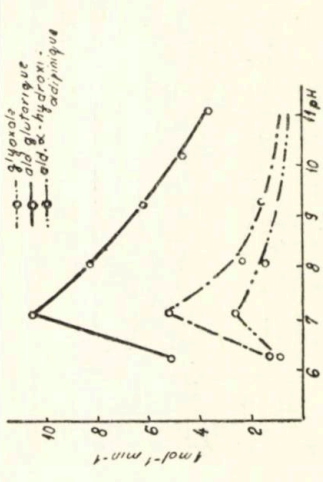


Fig. 7

Par la représentation graphique des données obtenues pour toutes les valeurs du pH pour les quelles a lieu la réaction entre le glycocolle et les dyaldéhydes, on obtient des droites (fig. 4... 6), ce qui montre que l'équation de la vitesse de réaction se vérifie, la réaction étant du deuxième degré. Les droites obtenues présentent des pentes différentes en fonction du pH, donc, la constante de la vitesse de réaction aura elle aussi des valeurs différentes car :

$$k = \operatorname{tg} \frac{2{,}303}{b - a},$$

où la tangente représente la pente de chaque droite [11].

Par intégration, l'équation de la réaction du deuxième degré donne :

$$\frac{1}{b - a} \log \frac{a(b - x)}{b(a - x)} = kt.$$

Il en résulte que l'expression $\log [(b - x)/(a - x)]$ est fonction linéaire de temps en pouvant l'écrire sous la forme :

$$\log \frac{b - x}{a - x} = 0{,}4342\ (b - a)kt - \log \frac{a}{b}.$$

Si l'on exprime $\log [(b - x)/(a - x)]$ en fonction de temps, on peut calculer la valeur de la constante de la vitesse de réaction, compte tenu que $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}4342\ (b - a)k$. À l'aide de ces formules on a calculé les constantes de la vitesse de réaction dont les valeurs, en fonction du pH, sont représentées dans la fig. 7. Des graphiques de cette figure il résulte que le glycocolle réactionne différemment en fonction de la nature des dialdéhydes et de la valeur du pH, à savoir on constate pour les trois dialdéhydes étudiées une augmentation importante de la constante de la vitesse de réaction entre pH = 6,25 et pH = 7,10. Pour des valeurs du pH plus grandes la vitesse de réaction diminue beaucoup jusqu'à pH = 8,10 ; au dessus de cette valeur la diminution de la vitesse de réaction est moins accentuée. Il en résulte que dans leur réaction avec le glycocolle les dialdéhydes étudiées présentent un optimum situé dans le domaine des valeurs du pH compris entre 6,25 et 8,10. On connaît que dans le voisinage du point isoélectrique la vitesse du déplacement de l'équilibre dans les deux sens est très grande. Comme la réaction aldéhyde-glycocolle a pu être mise en évidence seulement au dessus du point isoélectrique du glycocolle (pH = 5,97), lorsque le groupement aminique n'a pas une charge électrique, il en résulte que la vitesse maximum de la réaction aura lieu seulement lorsque l'équilibre se déplace à droite, vers le milieu alcalin.

Plus on s'éloigne du point isoélectrique vers des valeurs plus grandes du pH, plus la vitesse du déplacement de l'équilibre vers la droite decroît, donc aussi la vitesse de réaction glycocolle—dialdéhyde diminue.

Des graphiques (fig. 7) on remarque que les valeurs des constantes de réaction, donc les réactivités des dialdéhydes, diminuent dans l'ordre suivant : aldéhyde glutarique, glioxale, aldéhyde α-hydroxiadipinique.

La sérine, qui possède un groupement hydroxilique, a un pH plus bas ; par conséquent la réaction avec les dialdéhydes commence à un pH plus acide qu'avec le glycocolle. Comme il résulte des fig. 8 ... 10 la réaction sérine—dialdéhyde peut être mise en évidence à pH = 5,55 ; à pH = 6,25 on remarque une valeur maximum. Ensuite, avec l'augmentation du pH la réaction diminue lentement.

Les réactions qui ont lieu entre la sérine et les dialdéhydes sont du deuxième degré, comme pour le glycocolle.

Dans la réaction entre la sérine et les dialdéhydes, on obtient, pour toutes les valeurs du pH, pour les constantes de la vitesse de réaction, des valeurs plus grandes que pour le glycocolle. Cette différence est due probablement au groupement hydroxilique de la sérine qui participe à la réaction. La variation de la constante de la vitesse de réaction en fonction du pH, dans la combinaison de la sérine avec les dialdéhydes (fig. 11), montre que le domaine optimum de réaction est compris entre pH = 5,55 et pH = = 7,10. Tout comme pour le glycocolle ce domaine optimum est situé un peu au dessus du point isoélectrique de la sérine (pH = 5,68).

De même la réactivité des trois dialdéhydes garde le même ordre que pour le glycocolle.

La lysine possède deux groupements aminiques dans la molecule et compte tenu de ce fait, par son enchaînement dans la chaîne polypéptidique le groupement de la position ε reste libre.

Les courbes cinétiques de la combinaison lysine—dialdéhydes sont représentées dans les fig. 12 ... 14 ; la variation de la constante de la vitesse de réaction en fonction de pH est représentée dans la fig. 15.

Les réactions qui ont lieu entre la lysine et les dialdéhydes sont du deuxième degré.

La combinaison de la lysine avec les dialdéhydes étudiées commence à pH = 7,20 et continue au fur et à mesure que le pH devient plus alcalin.

Le point isoélectrique de la lysine est situé à pH = 9,74 ; au dessus de cette valeur du pH les deux groupements aminiques de la lysine n'ayant pas des charges électriques deviennent capables à réactionner énergiquement avec les dialdéhydes.

Au fur et à mesure que l'alcalinité des solutions de la lysine diminue au dessous de la valeur pH = 9,74 le groupement ε-aminique commence à recevoir une charge électrique positive, tandis que le groupement α-aminique continue à rester sans charge ; c'est pour cela que la lysine commence à réactionner avec les dialdéhydes à pH =7,10 par son groupement α-aminique ; ensuite au fur et à mesure que le pH augmente, le groupement ε-aminique, qui perd sa charge, réactionne d'une façon énergique. Au dessus de la valeur pH = 10,20, lorsque la lysine se combine avec les dialdéhydes, en premier lieu avec le groupement ε-aminique, on remarque une augmentation importante de la vitesse de réaction ; cela prouve que le groupement ε-aminique est plus réactif que celui α-aminique.

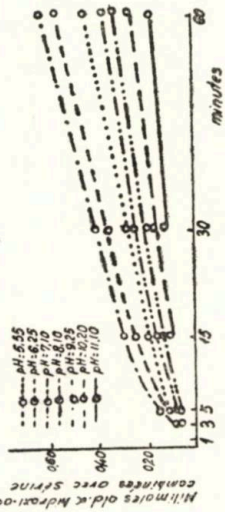


Fig. 10

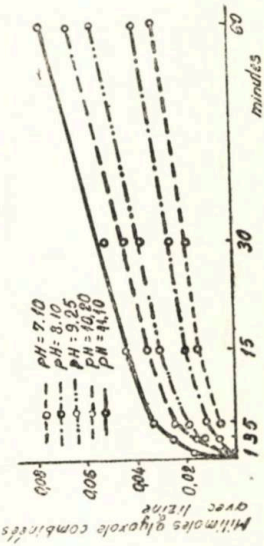


Fig. 12

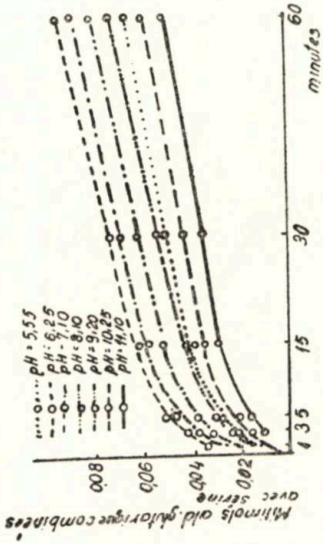


Fig. 9

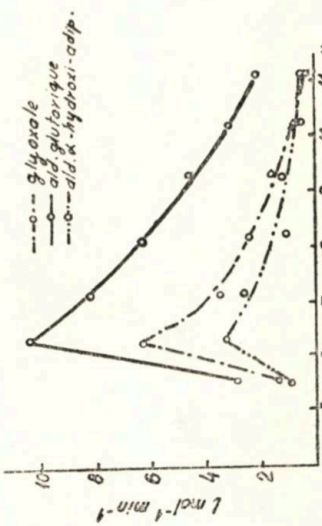


Fig. 11

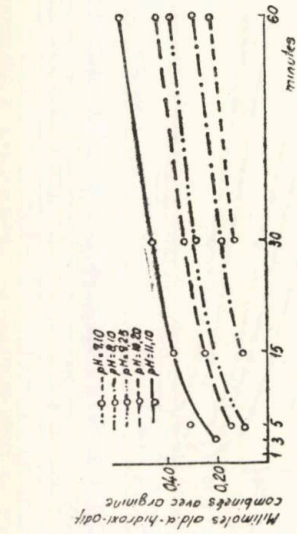


Fig. 14

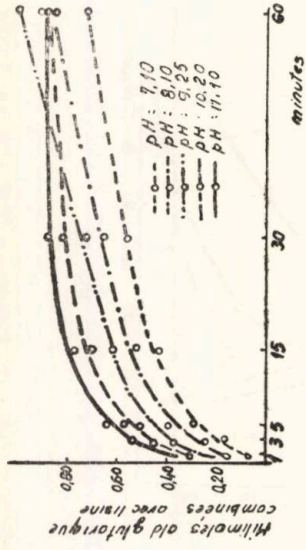


Fig. 13

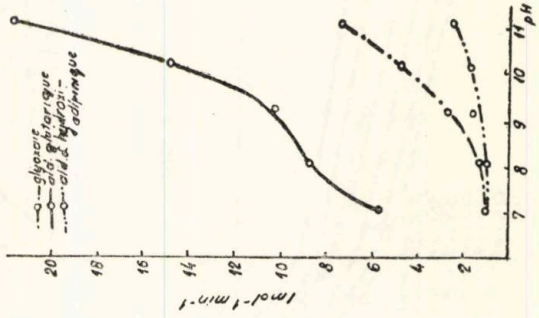


Fig. 15

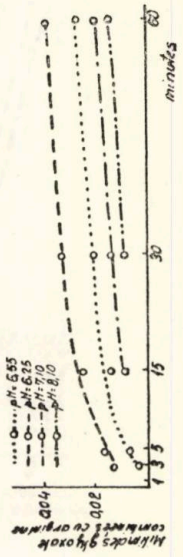


Fig. 16

La proline possède dans sa molécule un groupement aminique secondaire et par conséquent, sa réactivité par rapport aux dialdéhydes est moindre.

Les courbes cinétiques de la combinaison proline—dialdéhydes sont représentées dans les fig. 16...18 tandis que la variation de la vitesse de réaction en fonction du pH est représentée dans la fig. 19.

La réaction proline—dialdéhydes est du deuxième degré. Elle est saisissable à pH = 5,55, ayant un maximum à pH = 6,25, ensuite la réaction diminue doucement au fur et à mesure que le pH augmente.

De la fig. 19 on voit que le pH exerce une influence négligeable sur la variation de la vitesse de réaction ; on remarque aussi que les plus grandes valeurs pour la vitesse de réaction se réalisent à pH = 6,25, au voisinage du point isoélectrique de la proline, ce qui prouve l'existence d'un domaine optimum de réaction à cette valeur du pH.

2.2. Le groupement guanidinique

Ce groupement est plus basique que celui aminique et par conséquent on peut supposer que le groupement guanidinique joue un rôle important dans la combinaison des aldéhydes avec le collagène.

Pour étudier le mode de combinaison du groupement guanidinique avec les dialdéhydes on a utilisé l'arginine, en procédant de la même manière que pour le groupement aminique.

Les courbes cinétiques de la combinaison arginine—dialdéhydes sont représentées dans les fig. 20...22 et la variation de la vitesse de réaction en fonction du pH est représentée dans la fig. 23. La réaction arginine—dialdéhyde est du deuxième degré. L'arginine commence à réactionner avec le glyoxale et l'aldéhyde glutarique à pH= 7,10 et avec l'aldéhyde α-hydroxi-adipinique à pH = 8,10. La réaction devient plus intense au fur et à mesure que la valeur du pH augmente vers le domaine alcalin.

De ce point de vue, l'arginine a un comportement semblable avec celui de la lysine (fig. 23). Compte tenu des équilibres qui s'établissent à la dissociation des aminoacides qui possèdent dans leur molécules des centres cationiques supplémentaires, on peut conclure que, en premier lieu, pour des valeurs du pH plus basses, la réaction arginine—aldéhyde a lieu avec la participation du groupement α-aminique, ensuite au fur et à mesure que la valeur du pH augmente, participe à la réaction et le groupement guanidinique. Si l'on analyse les valeurs de la constante de la vitesse de réaction on peut conclure que jusqu'à la valeur pH = 11, le groupement guanidinique est moins réactif par rapport aux aldéhydes que le groupement ε-aminique de la lysine.

2.3. Le groupement peptidique

Pour nous rendre compte des conditions dans les quelles se déroule la réaction groupement peptidique—dialdéhydes on a étudié la glycil-glycine qui résulte de deux molécules de glycocolle et possède, dans sa molècule,

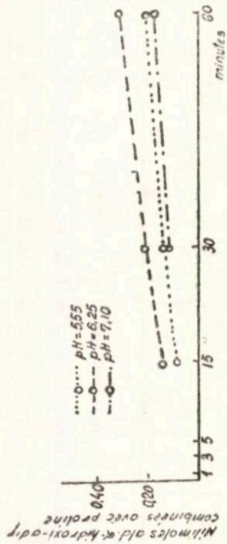


Fig. 17

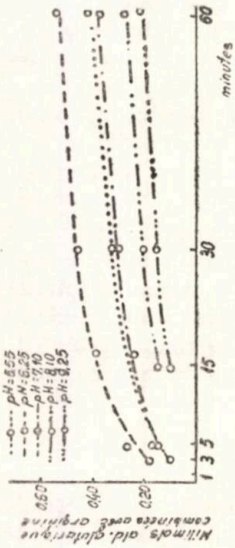


Fig. 18

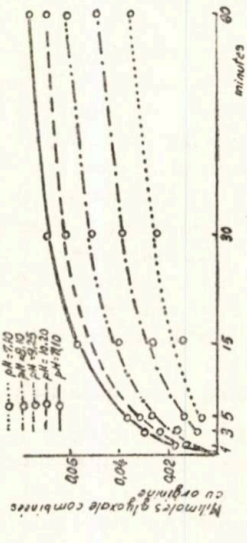


Fig. 20

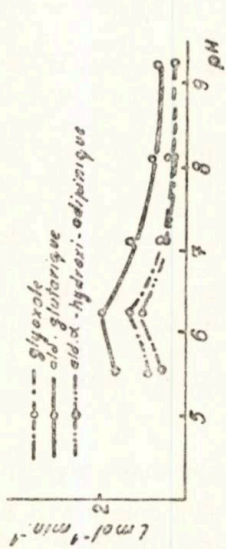


Fig. 19

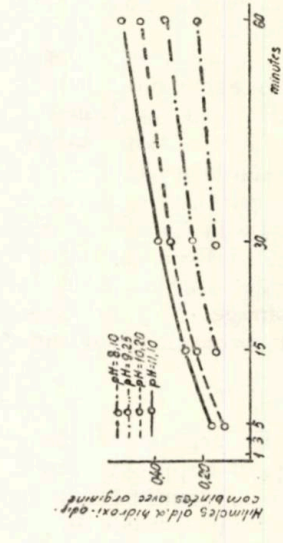


Fig. 22

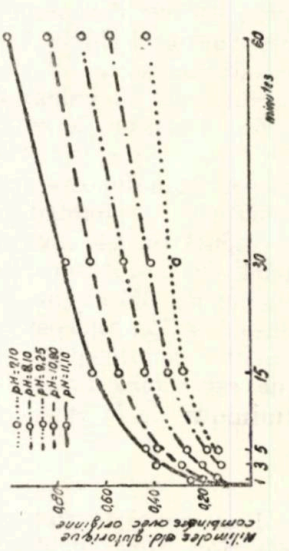


Fig. 21

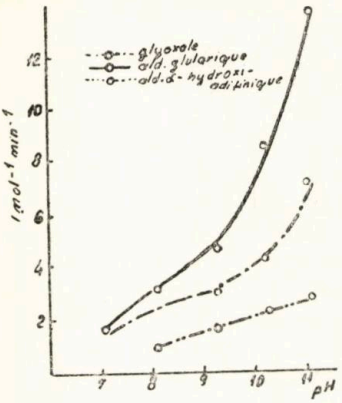


Fig. 23

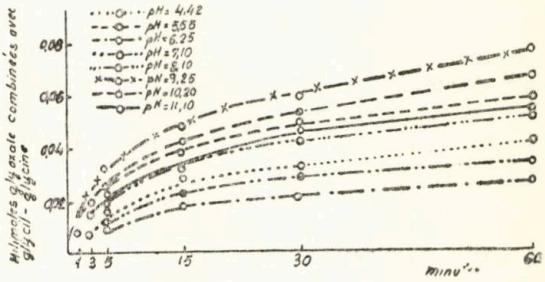


Fig. 24

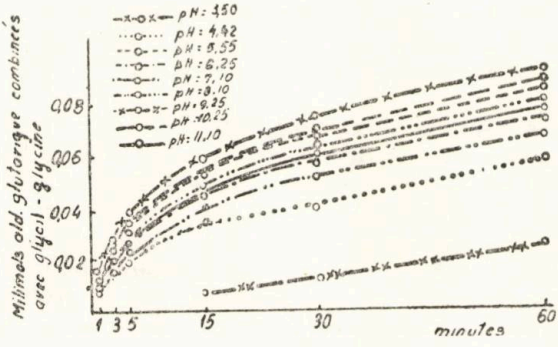


Fig. 25

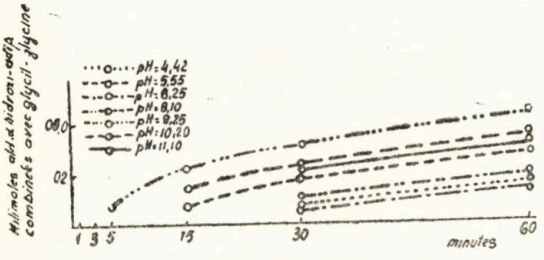


Fig. 26

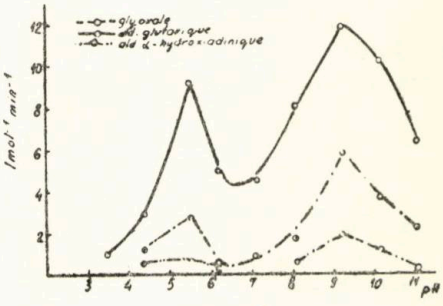


Fig. 27

à côté du groupement peptidique, un groupement α-aminique, capable à réactionner avec les dialdéhydes.

Les courbes cinétiques de la combinaison glycil-glycine avec les dialdéhydes étudiées sont représentées dans les fig. 24... 26 et la variation de la vitesse de réaction en fonction du pH dans la fig. 27.

La réactivité de la glycil-glycine avec les dialdéhydes décroît, tout comme pour les autres aminoacides étudiés, dans l'ordre suivant: aldéhyde glutarique, glyoxale, aldéhyde α-hydroxi-adipinique.

Les réactions glycil-glycine—dialdéhydes sont du deuxième degré. L'aldéhyde glutarique commence à réactionner avec la glycil-glycine à pH = 3,4 et avec le glyoxale et l'aldéhyde α-hydroxi-adipinique à pH = 4,3; puis la quantité de dialdéhyde combinée augmente jusqu'à pH = 5,5; ensuite apparaît un minimum à pH = 6 ... 7, puis encore un maximum à pH = 9,15 et enfin la combinaison des dyaldéhydes avec la glycil-glycine diminue. Ce comportement différent ne peut être justifié que par la présence du groupement peptidique qui réactionne avec les dialdéhydes pour des valeurs du pH différentes que celles qui correspondent au groupement aminique.

Les deux valeurs maximum de la constante de la vitesse de réaction sont différentes et prouvent que, à la réaction de la glycil-glycine avec les dialdéhydes participent deux groupements qui ont des réactivités différentes.

La valeur maximum de la constante de la vitesse de réaction, située à pH = 9,25, c'est-à-dire au dessus de la valeur pH = 8,13, qui correspond à la constante de dissociation du groupement aminique, en resulte comme conséquence de la participation à la réaction du groupement aminique. Par conséquent la valeur maximum de la constante de la vitesse de réaction, enregistrée à pH = 5,55, est due au groupement peptidique qui participe à la réaction. Des fig. 24 ... 27 on constate que le groupement peptidique participe à la réaction avec une intensité plus petite que le groupement aminique.

3. Conclusions

Les études effectuées concernant le mode de comportement des différents amino-acides dans leurs réactions avec les dialdéhydes permettent à aboutir aux conclusions suivantes:

1. La réactivité des dialdéhydes envers les amino-cides étudiés et la glycil-glycine décroît dans l'ordre suivant: aldéhyde glutarique, glyoxale, aldéhyde α-hydroxi-adypinique.

2. Les amino-acides qui ont dans leur molécule un seul groupement aminique, se combinent avec les dialdéhydes en conditions optimum dans un domaine des valeurs du pH situé dans le voisinage de leur point isoélectrique.

3. La présence d'un centre cationique supplémentaire — le groupement ε-aminique ou le groupement guanidique — dans la molécule d'un

amino-acide accentue sensiblement la combinaison des dialdéhydes. Dans ce cas, à la réaction participe en premier lieu le groupement α-aminique, à un pH plus bas, et ensuite le groupement ε-aminique ou guanidinique. Le groupement ε-aminique est plus réactif par rapport aux dialdéhydes que le groupement α-aminique ou le groupement guanidinique.

4. Le groupement peptidique réactionne avec les dialdéhydes à un pH faiblement acide, sa réactivité étant plus petite que celle du groupement α-aminique.

5. Le groupement aminique secondaire réactionne très peu avec les dialdéhydes.

Reçue le 14 II 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Technologie de la peau,
des Substituts de la peau
et des Matières tannantes

BIBLIOGRAPHIE

1. Chisăliţă D., Chiriţă G., Alexa Gh., Ind. Uşoară, 1969, *5*, p. 285.
2. Banyai E., Mazor L., Kocsis E., Rady G., *Tabele de calcul în chimia analitică*. Ed. tehn., Buc., 1961, (traduit de l'hongrois).
3. Fein M. L., Harris J. E. H., *Procedure for Determining Glutaraldehyde and Chrome in Tanning Solutions*. Philadelphia Agricultural Research Service, V.S. Department of Agriculture, 1962.
4. Gerngross O., Loewe H., Collegium, 1922, *628*, S. 229.
5. Bergmann M., Jacobsohn, Collegium, 1923, S. 345.
6. Gerngross O., Bach St., Collegium, 1923, S. 377.
7. Thomas A. W., Kelly M. W., Foster S., J. Am. Leather Chem. Assoc., 1926, *2*, p. 57.
8. Wilson J. A., Le cuir technique, 1929, *8*, p. 161.
9. O'Flaherty F., Roddy W. T., Lollar R. M., *The Chemistry and Technology of Leather*. Vol. II, 1962.
10. Niac G., *Chimie fizică*. EDP., Buc., 1966, p. 511.
11. Neniţescu C. D., *Chimie organică*. Ed. VI, vol. I, EDP, Buc., 1966, p. 124.
12. Givandon J., Deschamps J. M., Bognar E., de Bernardi X. Gardy H., Pasternak X., Bonnand H., Le Mounier J., Flament A., *Précis de génie chimique*. T. 2, Gieper, Paris, 1960, p. 749,

STUDII ASUPRA REACŢIEI DIALDEHIDELOR CU GRUPELE FUNCŢIONALE ALE UNOR AMINO-ACIZI CE SE GĂSESC ÎN STRUCTURA COLAGENULUI

(Rezumat)

Se studiază posibilităţile de combinare a unor dialdehide ca: aldehida glutarică, glioxalul şi aldehida α-hidroxiadipinică, cu principalele grupe reactive ale colagenului, în funcţie de pH şi de durata de combinare. În acest scop s-au ales pentru încercări amino-acizi care reprezintă cea mai mare proporţie din structura colagenului: glicocol, serină, prolină, lisină, arginină şi de asemenea glicil-glicină.

Studiile efectuate permit a se trage următoarele concluzii principale:

a) Amino-acizii care au în moleculă o singură grupă aminică se combină cu dialdehidele, în condiţii optime, într-un domeniu de pH situat în apropierea punctului lor izoelectric.

b) Grupa ε-aminică este mai reactivă cu dialdehidele decît grupa α-aminică sau grupa guanidinică.

c) Grupa peptidică reacţionează cu dialdehidele la un pH slab acid, reactivitatea sa fiind mai slabă decît cea a grupei α-aminice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. Ç. 547.513

ON THE PREPARATION OF TETRAMETHYL-SUCCINIC ACID AND ITS DI-AMIDE

BY

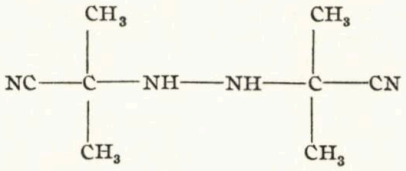
P. H. HERMANS

1. Introduction

With a view of obtaining large quantities of TMSA, its preparation has been thouroughly studied. In this paper we give in brief the general results of that work. Following routes partly known from the literature, starting from hydrazine, acetone and hydrocyanic acid, we have been able to reach an overall yield of 70%, calculated on hydrazine as the most expensive component. We have also been able to prepare TMSA-di-amide in good yield, for which no preparation or properties are given in the literature.

S t e p I. *2,2'-hydrazo-bis-α-isobutyronitrile* (designated HC):

(I)

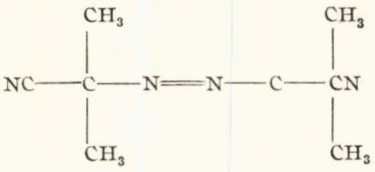


This compound is readily prepared according to the literature [1]...[3] in one operation by reacting acetone, KCN and hydrazine in molecular proportion 2:2:1 in cold aqueous solution. Yields of 88...91% HC with reasonable purity (m.p. 92° ... 93°C) are obtainable.

R e m a r k s. If hydrazine sulphate is used, the batch volume should be minimum 1,6 [1] per mol to prevent crystallization of K_2SO_4 (*Organic Synthesis* prescribes 2,5 l). The solubility of the HC being not negligible, we prefer using commercial 70% aqueous solution of hydrazine hydrate ($d = 1{,}03$) which is no more expensive, while using HCl to set free HCN, when a batch volume of 1,2 l suffices (s. experimental part).

Step II. *Azo-bis-isobutyronitrile* (designated AC):

(II)

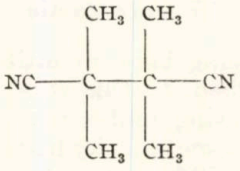


This azo-compound can be readily made by oxidation of HC with 95 ... 98 % yield, using known prescriptions [1], [3], [4]. It is also commercially available as a blowing agent for foaming plastics and as an initiator in vinyl polymerization („Pyrofor N" in America, and „Genetron" in Britain).

Remarks. The authors cited all used bromine in HCl as oxidant. We used sodium chlorate in HCl which is more convenient (s. experimental part).

Step III. *Tetramethyl-succinic acid-di-nitrile*:

(III)



Through heating in toluene AC can be converted into the di-nitrile. Though side reactions occur, the yield can be 90 % on proper operation (s. experimental part).

Bickel and Waters showed (*loc. cit.*) that 2,3,5-trimethyl-hexane-2,3,5-trinitrile and isobutyronitrile are formed as by-products. In the distillation required to isolate the di-nitrile, good separation from the tri-nitrile is difficult. If TMSA is the desired end-productt it is recommended to subject the entire reaction product to complete hydrolysis and to effect the separation from by-products thereafter. If the di-amide of TMSA is to be prepared, in is better to start from purified di-nitrile.

Step IV. *Hydrolysis of the di-nitrile.*

We have studied the hydrolysis of the di-nitrile in great detail. Thiele and Heuser (*loc. cit.*) did not give full details on the reaction and its yields. Bickel and Waters (*loc. cit*) could not obtain any satisfactory results with acid hydrolysis and rejected it. They converted the di-nitrile by boiling it with sodium hydroxide in diluted alcohol into the cyclic imide. After its isolation, the latter was further hydrolyzed with hot sulphuric acid.

In the first operation all glassware is badly attacked and breakage imminent; the product contains large amounts of silica. The second operation has, in our opinion, to be carried out in sealed pressure vessels, since the volatility of the imide gives rise to intolerable obstruction of a reflux condenser.

2. Theoretical Part

A study of the hydrolysis by quantitative experiments, applying analysis of ammonia formation with time, along with determination of infrared and X-ray powder spectra of the solid products, enabled us to arrive at a better insight in the reactions and to develop satisfactory procedures to perform complete hydrolysis of the di-nitrile using sulphuric acid exclusively. This study also led to a route for preparing tetramethyl-succinic acid-diamide, a compound not yet described in the literature.

It would take too much space to report on these experiments in detail and we shall confine ourselves to summing up the principal results. Compare the scheme of reactions in Fig. 1.

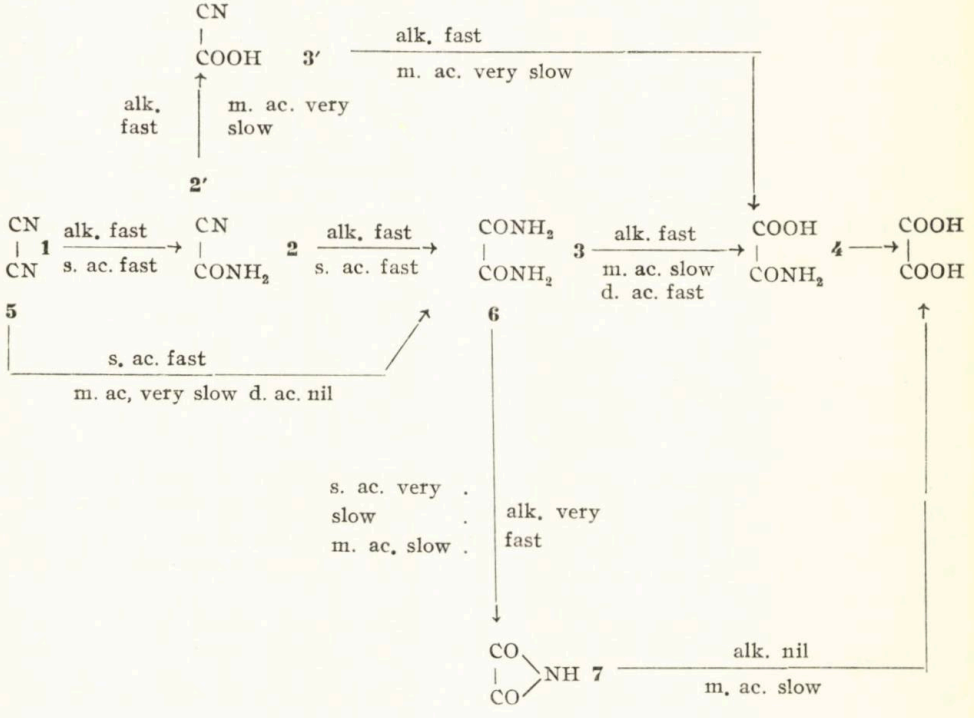
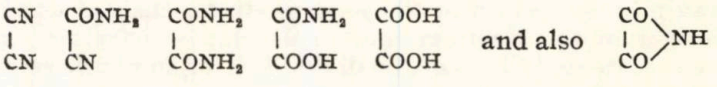


Fig. 1. — Scheme of hydrolysis reactions of TMS-di-nitrile: s. ac. — 96% sulphuric acid („strong acid"), m. ac. — 60% sulphuric acid („moderately strong acid"), d. ac. — 1 *N* sulphuric acid („diluted acid"), alk. — 8*N* NaOH in alcohol-water 1 : 5 („alkali").

Although the literature on hydrolysis of nitriles is sparse, it is clear that tertiary nitriles are particularly resistant in general. It is also obvious that hydrolysis of the di-nitrile in question represents a reaction involving

several intermediate products, which may (and actually do) require quite different conditions to proceed with convenient speed. Expected stages are at least :

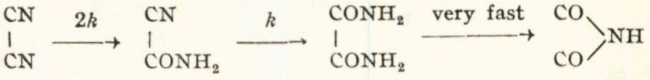


Both the di-amide and the di-carboxylic acid easily transform into a cyclic derivative, the imide and the anhydride respectively, which has to be accounted for.

2.1. Alkaline Hydrolysis of the Di-nitrile

Upon treating di-nitrile (following Bicker and Waters (*loc. cit.*)) with a mixture of 20 ml alcohol, 100 ml water and 40 g NaOH (per 10 g di-nitrile) for 24 h at the boil, imide is obtained with 85% yield (path **1-2-6**).

In contrast to the statement of these author, TMSA is simultaneously formed in 7 ... 10% yield. We could prove conclusively that the latter comes from a side reaction (path **2'-3'-4**) where the di-amide is *not* an intermediate. When measuring the rate of ammonia formation at 100°C with time in sealed tubes, the reaction seems to follow an autocatalytic course. This, however, is only apparent. The kinetics of a reaction sequence as represented by path **1-2-6** :



is given by the equation :

$$[NH_3] = 1 - e^{-2kt} + 2e^{-kt} .$$

The rate of ammonia production was very well in line with this equation, if allowance was made for the fact that 1.08 eq. of ammonia was produced instead of the theoretical 1 eq., and the surplus of 0.08 eq. was ascribed to the side reaction along path **2'-3'-4** while correcting the data accordingly.

Isolated pure di-amide (see : acid hydrolysis) when treated under identical conditions, is rapidly converted into imide and thereby yields but 1 eq. ammonia after $5\frac{1}{2}$ ... 6 h when the reaction is terminated and ammonia production stops. Only with dilute alkali (as 0,1 *N* NaOH for 2 h at the boil) di-amide can be transformed into TMSA, but even under these conditions only for 70% and still along with a 30% yield of imide. Even on moderate heating in water, the diamide tends to split off ammonia (0,35 mol per mol di-amide in 20 minutes upon boiling in pure water under 155 mm pressure at 55°C !).

The imide itself is totally insensitive to alkali. Its further hydrolysis can only be achieved with strong acid under rigorous conditions.

2.2. Acid Hydrolysis of the Imide

The conditions as specified by Bickel and Waters (*loc. cit.*) being boiling with sulphuric acid of 60% strength at about 150°C for 3 h are insufficient (the rate constant at 150°C is 0.12 h^{-1}, implying but 50% conversion after 4 h). Moreover, the reflux condenser becomes badly obstructed as a result of the volatility of imide itself and that of the TMSA-anhydride produced. Heating in a closed vessel is necessary; 99% conversion in then reached is 15 h (yields of about 95% can be reached without trouble).

2.3. Acid Hydrolysis of the Di-nitrile

The di-nitrile is quite resistant to acid hydrolysis. We found, however that the use of concentrated 96% sulphuric acid is the answer [5]. Even at room temperature, the di-nitrile, when dissolved in a sevenfold of its weight of 96% sulphuric acid, is converted for 30% into di-amide in 24 h (path **1** + **2**) and after a week, the latter can be isolated in 75% yield, next to TMSA in 10% yield.

After the di-amide stage is reached, the reaction slows down considerably but proceeds much faster if the acid concentration is then diminished.

If the di-amide is the required product, concentrated acid at room temperature for one week should be used. The reaction product then contains but less than 1% imide, the remainder consisting of material still having nitrile groups.

If TMSA is the required product, a two step hydrolysis, first with concentrated acid at 56°C followed by diluation of the acid to 60% strength and prolonged further heating at 135°C (is recommended (path **3-4**) (s. experimental part). In hot, more diluted acid some imide is also formed from the di-amide in a side reaction (path **6**). Prolonged heating is required to remove it again (path **7**) In this way, yields of TMSA over 90% were reached.

2.4. Preparation of TMSA Directly from the Azo-compound

In case only TMSA is the required product, considerable simplification can be achieved by starting directly from the commercially available AC. This is first transformed into di-nitrile (Step III) and the decomposition product, without further separation or purification, subjected to the two-step hydrolysis procedure as described above.

a) *Properties of TMSA-di-nitrile*

Solid, m.p. 168°...169° C after recrystallization from carbontetrachloride (solubility in CCl_4: 7 g and 70 g per 100 ml at 15°C and at the b.p. respectively). Easily sublimable in vacuo at 60°C; b.p. about 180°C at 200 mm pressure.

X-ray powder spectrum: (2θ) 16.2 (v.s.) – 19.9 (v.s.) – 23.6 (m) – 29.15 (m) – 32.8 (w) – – 26.15 (m) – 41.5 (m).

b) *Properties of TMSA-di-amide*

Solid, m.p. on rapid heating 248°C under decomposition into ammonia and imide. Almost insoluble in alcohol, ether, chloroform and benzene; in water 0,1 g per 100 ml. Recrystallization from hot water is possible but not without slight decomposition into imide. Very soluble in cold 25% HCl and reprecipitated by dilution (but not without partial hydrolysis).

c) *Properties of TMSA-imide*

Solid, m. p. 191°...192°C. Good solubility in alcohol, ether, chloroform and benzene, moderately in water. Very slightly soluble in petroleum-ether. Recrystallization from hot benzene solution through dilution with petroleum-ether. Easily sublimable in vacuo at 120°C. Very volatile with water vapour. Very soluble in cold 96% sulphuric acid without decomposition. Very soluble in 2 *N* NaOH from which its sodium salt readily crystallizes.

d) *Properties of TMSA (tetramethyl-succinic acid)*

Solid. The m.p.'s given in the literature vary between 190° and 195°C. Owing to easy decomposition into the anhydride, already at temperatures 10° ... 20°C below the m.p., the true m.p. can only be approximated. Sealed melting point tubes were introduced into a preheated block, along with tubes containing a stable substance melting at 202°C for comparison. The latter melted within 1 sec after inserting in the block at 202°C. The acid TMSA did so only of the block was preheated to 204°C, which thus represents the true m.p. approximatively.

Readily soluble in ether and ethyl acetate, slightly in benzene. Solubility in water at 20°C : 0,322 g/100 ml. Distribution coefficient ether : water = 6,8 (i.e. three successive stirrings of an aqueous solution with 1/3 of its volume ether will remove 97% of the acid).

TMSA can be titrated in water as a dicarboxylic acid, using thymolphtalein as an indicator (phenolphtalein gives erratic results). The pK of the first and second dissociation step are 3.5 and 7.3 respectively. In the first step TMSA is a strong acid, in the second a very weak one. Its di-potassium salt can be titrated in water as a mono-valent base. This salt is very soluble and crystallizes with 4 molecules of water, which can be removed at 110°C.

The pure acid can be sublimed in vacuo at 155°C without decomposition into anhydride. The acid is readily volatile with water vapour at 100°C (probably in the form of its anhydride) and even more readily by steam distillation from solution in 60% sulphuric acid heated to 160°C. This is the best way of isolation from hydrolysis reaction mixtures. Most of the substance then comes over as anhydride.

TMSA does give nylon salts with di-prim. amines, but fails to yield polyamides owing to its high rate of anhydride formation.

3. Experimental Part

a) *Step I* (HC). Two liter flask with reflux condenser, stirrer and dropping funnel. Introduce 400 g ice, 140 g KCN dissolved in 400 ml water (2.14 mol) and 1 mol hydrazine (70 ml of hydrazine-hydrate sol. of 71,5%). Start stirrer and provide for external cooling to keep contents below 12°C. Let run in the exact equivalent (on KCN) of 25% HCl (i.e. approx. 280 ml) during 20 ... 30 min. Then add 150 ml (i.e. 2,08 mol) pure acetone in 10 min time. Remove ice bath and jeep stirring for 3 h, then leave overnight at room temperature. Suck off crystalls and wash with ice water. Yield 140 ... 150 g (85 ... 90% of theory).

b) *Step II* (AV). Two liter beaker in crushed ice bath. Very efficient stirrer and thermometer. Introduce 66,5 g HV (0,4 mol) moistened with 200 ml alcohol. Start stirrer and add 1 liter of 25% HCl previously cooled below 6°C. Stirr untill complete solution (may take over 1 h). Keeping temperature below 6°C, add dropwise within 30 min a solution of 14,3 g sodium chlorate (0,133 mol) in 100 ml water. Stirr another hour. Wash precipitate with water till acid-free. Dry at room temperature in dessicator, avoiding bright light. Yield 95%.

c) *Step III* (TMSA-di-nitrile). One liter reflux flask. Introduce 122 AC (1 mol) and 500 ml dry toluene. Heat in waterbath to 80° ... 85°C, gradually rising temperature to 90° ... ... 95°C in $1\frac{1}{2}$ ... 2 h when evolution of nitrogen ceases. Then boil for 2 h. Remove bulk of solvent by distillation. Continue distillation in nitrogen atmosphere at reduced pressure not under 200 mm (in order to keep boiling point well above the m. p. of the di-nitrile). Distillation without cooler directly into externally cooled recipient to prevent choking of outlet. B.p. around 180°C (200 mm), gradually rising through co-distillation of trinitrile. Main fraction 87 g (81.5%); second fraction 6 g (6%) with more tri-nitrile; residue undistilled 8 g from which 5 g of tri-nitrile can be isolated (m.p. 83°C).

d) *Step IV* (Acid hydrolysis of di-nitrile (or raw product from step III)). One liter round bottom flask with reflux cooler, steam inlet and syringe. Charge with 40 g of raw product dissolved in 150 ml concentrated sulphuric acid. Heat for 6 h at 55° ... 60°C. Cool down and gradually add 200 ml water to bring the acid concentration down to 60%. Continue heating for 18 h in a silicon bath at 135°C, all the time preventing the reflux outlet from getting obstructed by solid substance trough injecting small doses of toluene from the syringe. Lower the temperature of the bath to 110°C and pass steam through the reaction product, condensing the distillate in an externally cooled vessel. Meanwhile more toluene is injected so as to keep the distillate outlet free from solids. The distillate is exactly neutralized with 2 *N* NaOH (thymolphtaleine) and the solution shaken with 50 ml chloroform to remove traces of imide present (0.1 ... 0.2 mol %). The aqueous layer is evaporated and the TMSA isolated from its sodium salt.

Yield 79 ... 80% (on azo-compound) or 92 ... 93% on di-nitrile.

Received the 21 I 1970 *Breda, Netherlands*

REFERENCES

1. Thiele u. Heuser, Ann., 1896, *290*.
2. * * * *Organic Synthesis*, Vol. **32**, p. 15.
3. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, p. 2661.
4. Bickel a. Waters, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, **69**, *312*, p. 1490.
5. Liler et al., J. Chem. Soc., 1958, p. 1084.

ASUPRA SINTEZEI ACIDULUI TETRAMETIL-SUCCINIC ŞI A DIAMIDELOR SALE

(Rezumat)

S-a efectuat un studiu detaliat al modului de preparare a acidului tetrametil-succinic, prezentîndu-se pe scurt rezultatele obţinute.

Urmărind metoda parţial cunoscută din literatură, care pleacă de la hidrazină, acetonă şi acid clorhidric, s-a realizat o mărire pînă la 70% a conversiei, calculată faţă de componentul cel mai scump — hidrazina.

S-au obţinut şi caracterizat, de asemenea, dinitrilul acidului tetrametil-succinic, imida acidului tetrametil-succinic şi diamida acidului tetrametil-succinic, pentru ultimul derivat negăsindu-se încă date în literatură.

Proprietăţile diamidei sînt următoarele: solid, temperatură de topire 168° ... 169°C, solubilă în CCl_4, sublimează uşor în vacuum la 60°C, temperatura de fierbere la 200 mm presiune în jur de 180°C.

Explicaţia figurii

Fig. 1. — Schema reacţiilor de hidroliză a dinitrilului acidului tetrametil-succinic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 547.541.521

PHENOXYBUTYRIC ACIDS SULPHAMIDES

NOTE I

THE SULPHAMIDATED DERIVATIVES OF THE α-PHENOXY-, α-CREZOXY- AND α-XYLENOXY-BUTYRIC ACIDS

BY

GH. BOTEZ, CAMELIA GOREA, CORNELIU ONISCU and ECATERINA MERICĂ

1. Introduction

In the last ten years it was noticed that a series of phenoxy-butyric acid derivatives showed important physiological properties and, on this ground, were proposed to be used as medicines with specific action in therapeutics.

Thus, the ethylic ester of the α-(*p*-chlorphenoxy)-isobutyric acid decreases the cholesterol and triglicerides content of the blood and seems to be indicated in the coronarian sclerosis treatment [1].

The α-(*o*-methoxyphenoxy)-isobutyric acid and some of his derivatives show good antitussive properties and can be used to this purpose [2]; at the same time the esters of the phenoxybutyric acids show hypocholesterolemic effects [3].

In order to obtain new products with hypocholesterolemic effects we turned our atention to the sulphamidated derivatives of the phenoxybutyric acids.

For the synthesis of these compounds we started from the ethylic esters of the phenoxybutyric acids which were submitted to the chlorosulphonation obtaining in this way esters of the respective chlorosulphonil acids [4].

As the above mentioned compounds have two very reactive centres (the chlorosulphonil and esteric groups) they are liable to different chemical transformations.

In this way, by amidating them with ammonia or other amines we obtained the respectiv sulphamidated esters, which can be changed, by known reactions, into acids, hydrazides, imidazolines and other compounds.

2. Research Results

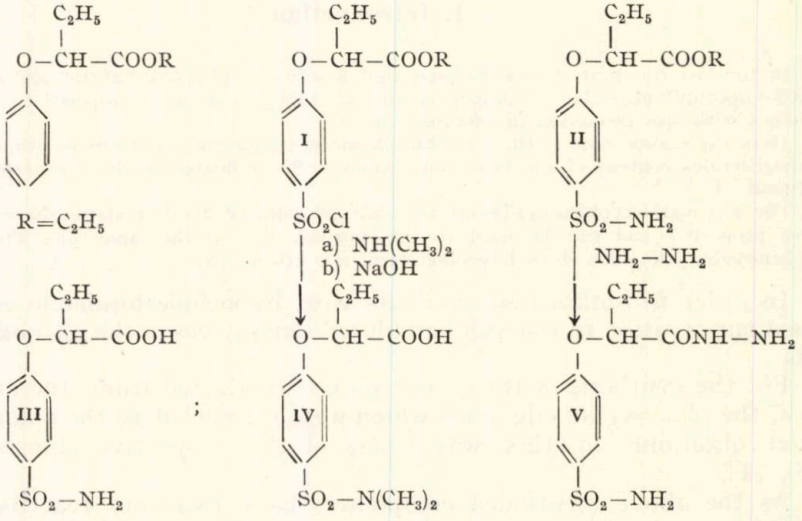
By this method the authors synthetised the following products:

2.1. The Sulphamidated Derivates of the α-Phenoxybutyric Acid

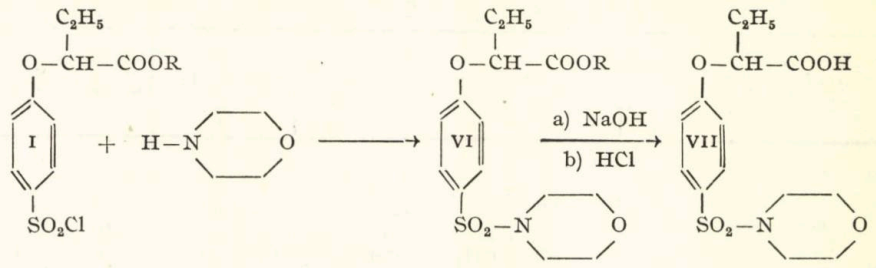
Submitting to the chlorosulphonation reaction the ethylic ester of the α-phenoxybutyric acid we obtained the etylic ester of the respective chlorosulphonil acid (I). This sulphochlorurated ester was treated, in acetone, with ammonia, obtaining in this way the compound (II), which was converted by alkali hydrolysis into respective acid (III). In the same way, starting from the product (I), by condensation with dimethylamine, we obtained the corresponding dimethylsulphonamidated ester, which was also hydrolysed to the respective dimethylsulphonamidated ester (IV).

On the other hand, starting from the ethylic ester of the α-(4-amidosulphonil-phenoxy)-butyric acid (II), by condensation with hydrazine hydrat, we obtained the product (V).

The reactions are giving below:



By treating the sulphochlorurated ester (I) with morpholine, in acetone, was obtained the ethylic ester of the α-(4-morpholinosulphonil-phenoxy)-butyric acid (VI), which was also hydrolysed to the corresponding acid (VII) (s. the following reaction):



The chlorosulphonation reaction has a particular importance for the synthesis of these compounds.

Studying this reaction the authors noticed that there were obtained good yields (92%) if using an excess (7 :1 by wt) between chlorsulphonic acid and ester, at a moderate temperature, with good stirring.

The excess of the chlorsulphonic acid is necessary both for the binding of the water resulting from reaction, and the avoidance of the ester hydrolysis.

In this way we have obtained the monosubstituted derivative, with chlorosulphonil group in the *para* position, whose structure was confirmed by IR spectral data.

2.2. The Sulphamidated Derivatives of the α-Crezoxybutyric Acids

The sulphamidated derivatives resulting from α-(2-methylphenoxy)-, α-(3-methylphenoxy)- and α-(4-methylphenoxy)-butyric acids were synthetised in the same way as the preceding compounds.

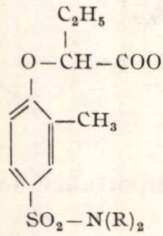
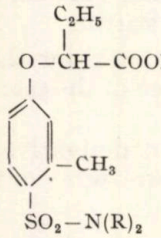
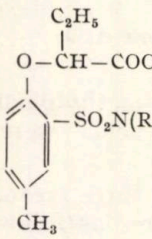
The chlorosulphonation of the ethylic esters of the three crezoxy-butyric acids (*o*, *m*, *p*) took place at different temperatures as follows:

a) the chlorosulphonation of the *m*-derivative begins at 3 ... 9°C and concludes at 15°C when results the respective sulphochlorurated ester, with the chlforosulphonil group in the *para* position with respect to the etheric oxygen;

b) the chlorosulphonation of the *o*- and *p*-derivatives was made at 40°C respectively 45°C, when resulted the corresponding sulphochlorurated compounds, with the chlorosulphonil group in the *para*, respectively in the *orto* positions, with respect to etheric oxygen.

Starting from these sulphochlorurated esters (of the *o*-, *m*- and *p*-crezoxybutyric acids) the authors synthetised the compounds summarized in the Table 1.

Table 1

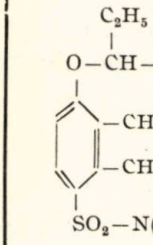
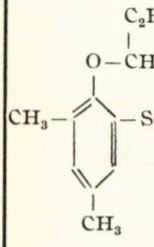
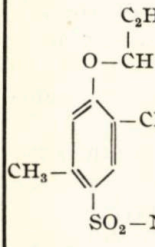
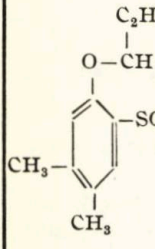
General structure	Nr.	R	R′	Formula	N % found	N % required	m. p. °C
	IX	H	C_2H_5	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4.60	4.64	97
	X	H	H	$C_{11}H_{15}O_5NS$	5.01	5.12	167
	XI	CH_3	C_2H_5	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4.36	4.25	87
	XII	CH_3	H	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4.58	4.64	115
	XIII	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4.30	4.25	93
	XIV	C_4H_8ON	H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4.22	4.08	150
	XV	H	$NH-NH_2$	$C_{11}H_{17}O_4N_3S$	14.68	14.62	165
	XVI	H	H	$C_{11}H_{15}O_5NS$	5.26	5.12	146
	XVII	CH_3	H	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4.69	4.64	68
	XVIII	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4.35	4.25	89
	XIX	C_4H_8ON	H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4.25	4.08	108
	XX	H	$NH-NH_2$	$C_{11}H_{17}O_4N_3S$	14.48	14.62	148
	XXI	H	C_2H_5	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4.73	4.64	82
	XXII	H	H	$C_{11}H_{15}O_5NS$	5.25	5.12	163
	XXIII	CH_3	C_2H_5	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4.39	4.25	63
	XXIV	CH_3	H	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4.70	4.64	104
	XXV	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4.12	4.25	87
	XXVI	C_4H_8ON	H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4.14	4.08	96
	XXVII	H	$NH-NH_2$	$C_{11}H_{17}O_4N_3S$	14.65	14.62	168

2.3. The Sulphamidated Derivatives of the α-Xylenoxybutyric Acids

The sulphamidated derivatives resulting from α-xylenoxybutyric acids were obtained in the same way as the preceding compounds. All these derivatives are summarized in the Table 2 ; in this table we gave also some data about them (structure, formula, m.p and analysis of N content).

The sulphamidated derivatives of the α-crezoxy- and α-xylenoxybutyric acids are white, crystalline substances, with distinctive m.p ; they are insoluble in cold water and common organic solvents, but dissolve in hot water, alkohols and chloroform. By treating these compounds with

Table 2

General structure	Nr.	R	R′	Formula	N % found	N % required	m. p. °C
	XXVIII	H	C_2H_5	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.58	4.44	80
	XXIX	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	4.92	4.87	178
	XXX	CH_3	C_2H_5	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.16	4.07	73
	XXXI	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.48	4.44	96
	XXXII	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.10	4.07	57
	XXXIII	C_4H_8ON	H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	3.96	3.91	58
	XXXIV	H	$NH-NH_2$	$C_{12}H_{19}O_4N_3S$	14.12	13.92	190
	XXXV	H	C_2H_5	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.32	4.44	50
	XXXVI	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	4.89	4.87	63
	XXXVII	CH_3	C_2H_5	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.12	4.07	71
	XXXVIII	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.46	4.44	110
	XXXIX	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.17	4.07	49
	XXXX	C_4H_8ON	H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	4.06	3.91	149
	XXXXI	H	$NH-NH_2$	$C_{12}H_{19}O_4N_3S$	14.02	13.92	156
	XXXXII	CH_3	$NH-NH_2$	$C_{14}H_{23}O_4N_3S$	12.91	12.75	121
	XXXXIII	H	C_2H_5	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.53	4.44	83
	XXXXIV	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	4.95	4.87	209
	XXXXV	CH_3	C_2H_5	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.13	4.07	62
	XXXXVI	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.54	4.44	130
	XXXXVII	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.22	4.07	81
	XXXXVIII	C_4H_8ON	H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	4.18	3.91	167
	XXXXIX	H	$NH-NH_2$	$C_{12}H_{19}O_4N_3S$	14.16	13.92	165
	L	CH_3	$NH-NH_2$	$C_{14}H_{23}O_4N_3S$	12.87	12.75	160
	LI	H	C_2H_5	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.47	4.44	96
	LII	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	4.91	4.87	159
	LIII	CH_3	C_2H_5	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.23	4.07	70
	LIV	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4.39	4.44	115
	LV	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4.22	4.07	89
	LVI	C_4H_8ON	H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	3.98	3.91	132
	LVII	H	$NH-NH_2$	$C_{12}H_{19}O_4N_3S$	14.04	13.92	190
	LVIII	CH_3	$NH-NH_2$	$C_{14}H_{23}O_4N_3S$	12.82	12.75	135

alkali hydroxides or carbonates were obtained their corresponding salts, easily soluble in water.

We have already mentioned that for the synthesis of these compounds the chlorosulphonation reaction has a particular importance.

The factors which influence that reaction are: the molar report between reagents, the temperature reaction and the precipitate technics of the sulphochlorure.

Carrying out the chlorosulphonation reaction at different temperatures, varying between 5 ... 70 °C, we determined the corresponding sulphochlorure yields, plotting on this ground the graphics of the Figs. 1 and 2.

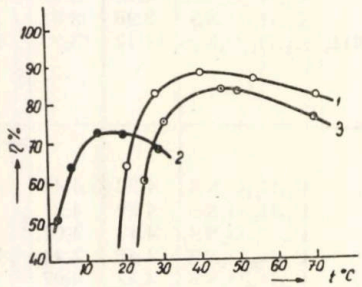


Fig. 1 — The variation of the yield depending on the temperature for the sulphochlorurated ester of the *orto*-(*1*), *meta*-(*2*) and *para*-crezoxybutiric acid (*3*).

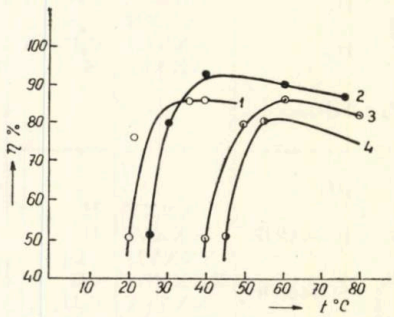


Fig. 2 — The variation of the yield depending on the temperature for the sulphochlorurated ester of the 2,3-(*1*), 2,5-(*2*), 3,4-(*3*), 2,4- xylenoxybutiric acid (*4*).

The reaction time was maintained constant (1 hour for 1 mol ester) and the molar report between ester and chlorsulphonic acid was also constant (1 :7 by wt).

From those graphics it has been ascertained that it needed certain temperatures in order to obtain good sulphochlorure yields.

The distinctive temperature depends on both the methyl group numbers and theirs positions in the aromatic nucleus. Such as *m*-substituted esters are the most reactive, whereas the *p*-substituted are a less reactive.

Increasing the temperature, above the indicated limits, and prolonging the reaction time, the yields decrease because of the sulphochlorurated ester hydrolysis.

3. IR Spectra of the Sulphamidated Derivatives Resulting from the α-Crezoxy- and α-Xylenoxybutyric Acids

The structure of the compounds prepared by us was clarified by means of infrared (IR) spectra.

The IR spectra were measured with a UNICAM SP. 100 spectrophotometer; the compounds were examined as solids included in pressed potassium bromide discs.

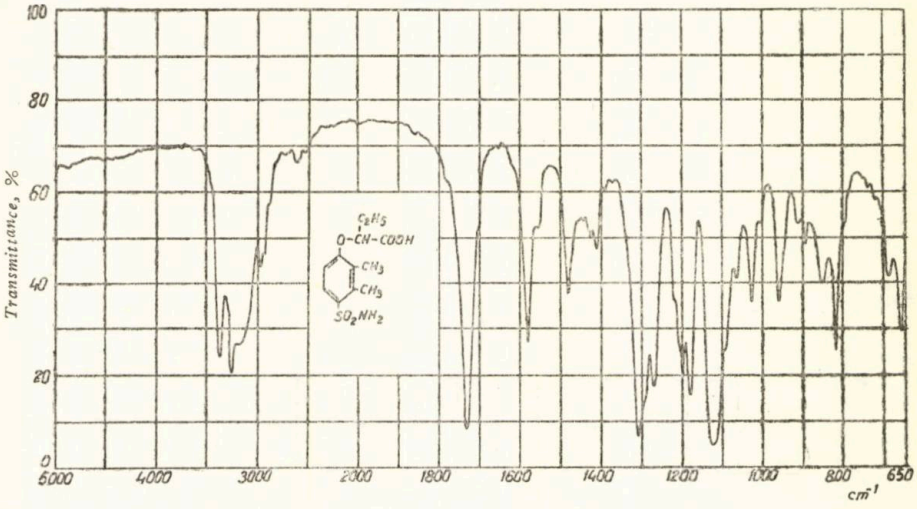


Fig. 3. — IR spectrum of the α-(2,3-dimethyl-4-amidosulphonil-phenoxy)-butyric acid.

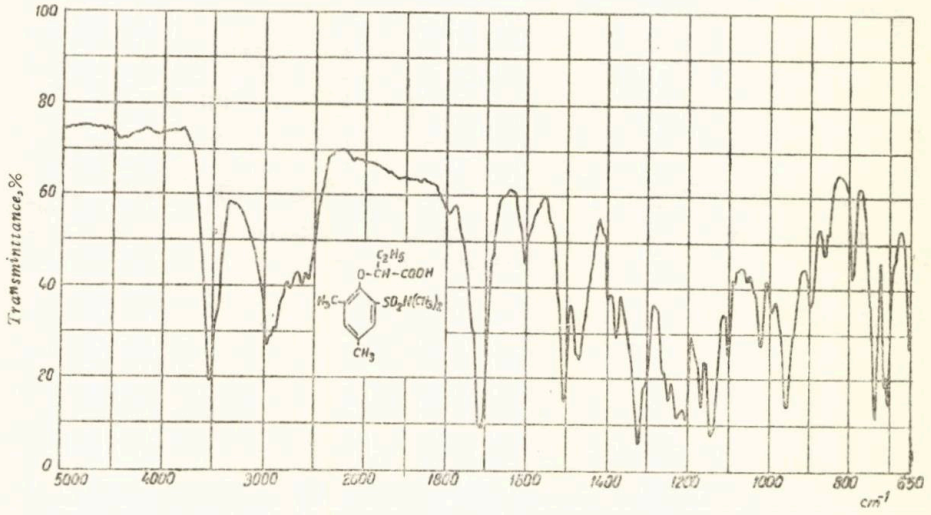


Fig. 4. — IR spectrum of the α-(2,4-dimethyl-6-dimethyl-amidosulphonil-phenoxy)-butyric acid.

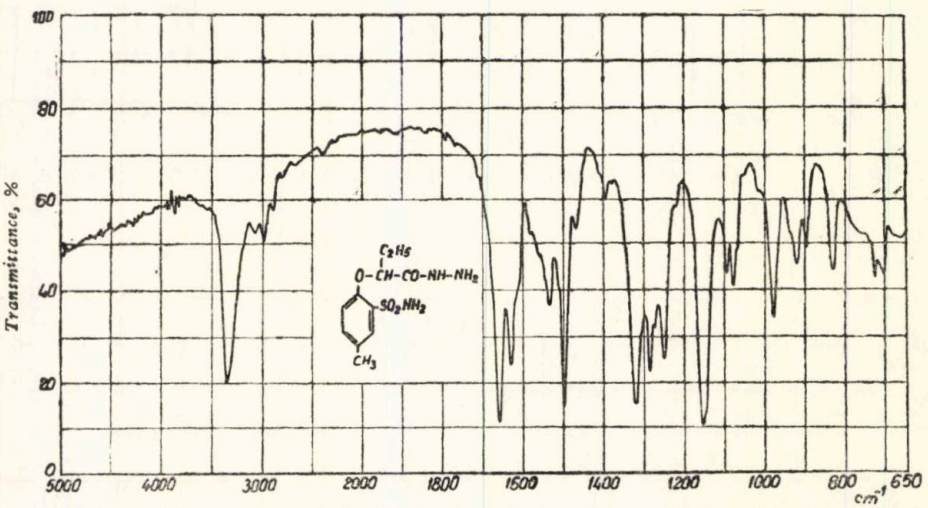


Fig. 5. — IR spectrum of the hydrazide of the α-(4-methyl-2-amidosulfhonil-phenoxybutyric) acid.

The aryl-oxyalkyl-carboxylic sulphamidated derivatives show an extended conjugation between etheric oxygen, aromatic nucleus and sulphonamidic group.

As a result of this conjugation in the IR spectra of the compounds appear, beside the bands corresponding to B—CH vibrations of the substituted benzene ring, new bands due to C ⋯ S, S ⋯ N and S ⋯ O bonds.

In all the IR spectra of the sulfamidated derivatives of the xylenoxybutyric acids it appears a strong band, between 1 090 ... 1 100 cm^{-1}, characteristic to the C ⋯ S bond. This band may be found between 1 080 ... 1 100 cm^{-1}, in the IR spectra of all aromatic compounds with the S atom directly bounded to nucleus [5], but cannot be found in any spectrum of the sulphonic or sulphamidated aliphatic derivatives [6] ... [8]. This fact is due to the absence of the conjugation possibility, which could determine the passing from C—S to C ⋯ S bond.

The band appearing between 1 040 ... 1 080 cm^{-1} is assigned to the S—N bond [9] and the band occurring between 1 020 ... 1 040 cm^{-1} is specific for the S—O bond.

In the Fig. 3 it is given the IR spectrum of the α-(2,3-dimethyl-4-amidosulphonil-phenoxy)-butyric acid.

The main indication of the substituent positions in the benzen ring is given by the out-plane deformation vibration of the C—H bond [10]. Thus the strong band due to the C—H vibrations, occurs at 820 cm^{-1}, characteristic for two adjacent H atoms, indicates that the substituents are in the 1, 2, 3, 4 positions of the benzene ring.

As we have started from a 1,2,3-substituted derivative we concluded that the sulphonamidic group entered in the *p*-position with respect to the etheric oxygen. In could not enter in the *o*-position because of the steric hindrance due to the branched side chain.

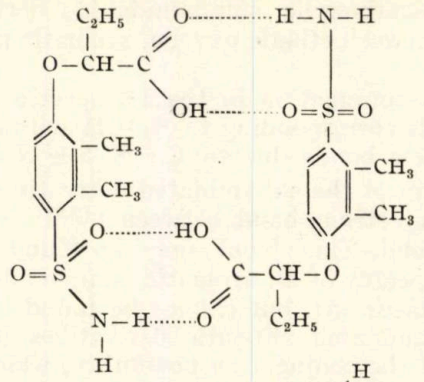
The strong band occurring at 1 125 cm^{-1} is due to the symmetric vibration of the sulphonamidic SO_2 group whereas the band occurring at 1 310 cm^{-1} is characteristic for the asymmetric vibration of the same group.

The bands occurring at 1 310 and 1 410 cm^{-1} indicate a dimerization of the carboxylic group and the band appearring at 1 730 cm^{-1} is assigned to the carbonyl of the dimerizated carboxylic group.

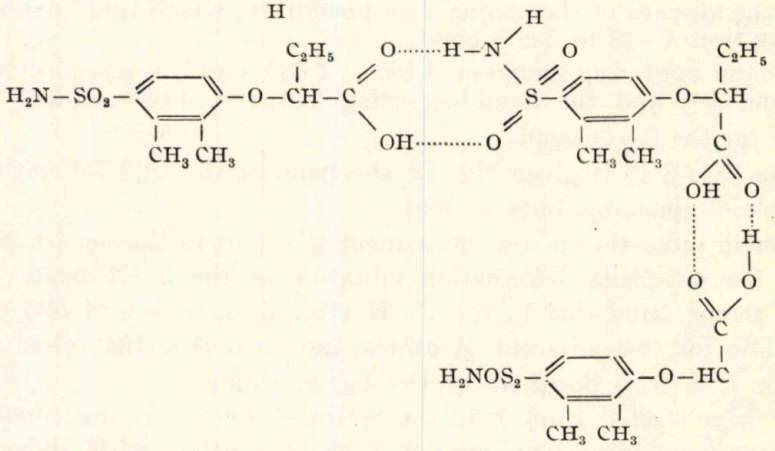
In the above spectrum appear other two bands at 3 250 cm^{-1} and 3 400 cm^{-1}, characteristic for the primary amide group („associated" NH), respective for the primary amide group („free" NH).

The apparition of these two bands indicates that the sulphonamidic group is partially associated. We suppose that this partial association may take place either as a dimer (a) or a trimer (b) form (see the formula bellow).

(a)



(b)



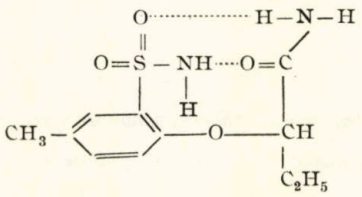
By substituting the hydrogens of the sulphonamidic group with alkylic groups the bands occured at 3250 and 3400 cm^{-1} disappear (Fig. 4) which we think can be explained by the absence of the association possibility at the sulphonamidic group.

In the above spectrum we can also notice the specific bands, such as: a) the band for the 1, 2, 3, 5 substitution at 870 cm^{-1}, b) the symmetric deformation vibration of the SO_2 group at 1 150 cm^{-1}, c) the asymmetric deformation vibration of the SO_2 group at 1 330 cm^{-1}.

It is very interesting to note that in the IR spectrum of the hydrazide of the α-(4-methyl-2-amidosulphonil-phenoxy)-butyric acid (Fig. 5) besides the specific bands for the substituent positions, 1 830 cm^{-1} for the 1,2,4-substitution, the SO_2 group vibration (1 555 cm^{-1}) and the hydrazidic group (amidic C=O at 1 660 cm^{-1}, amide II, coupled with the stretching band of the aromatic —C=C— at 1 540 cm^{-1}) it appears at 3 350 cm^{-1} a single band, characteristic for the associated NH.

This fact allows us to conclude that between the sulphonamidic and hydrazidic group come into being hydrogen linkages and consequently the band for „free" NH does not appear any more.

For the apparition of the hydrogen linkages we suppose the following pattern :



We suppose that the hydrogen linkages formed between the sulphonamidic hydrogen and amidic oxygen, on one side, and the hydrogen of the hydrazidic group and sulphonamidic oxygen on the other side.

In this way, by means of the IR spectra we established the structure of the compounds synthetized by us.

4. Experimental

a) *Ethylic esther of the* α-(4-*chlorosulphonilphenoxy*)-*butyric acid* (*I*)

100 g chlorsulphonic acid cooled at 4 ... 5° C, was treated with ethylic ester of the above mentioned acid (20 g) under a good stirring and cooling.

The ester was added in small portions, during 15 min, and the stirring continued for 20 min more, in order to conclude the reaction and to remove partially the resulting HCl.

In order to decompose the chlorsulphonic acid excess and to precipitate the resulting sulphochlorure the reaction mass was dropped, under stirring, on 400 g ice.

The formed precipitate filtered off and washed with cold water till a neutral reaction; were obtained 20 g sulphochlorure (yield 94%).

The sulphochlorure was purified by recrystallization from ethanol, resulting as white prisms; m.p. = 65° C.

$C_{12}H_{15}O_5SCl$ (306.75)

Cl%	
Found	11.65
Required	11.57

b) *Ethylic esther of the* α-(4-*aminosulphonilphenoxy*)-*butyric acid* (*II*)

3 g sulphochlorurated esther (I) (0.01 mol), solved in acetone, was treated with 25% aqueous ammonia (0.34 g, 0.02 mol) under stirring, during 10 min.

The resulting sulphonamidated ester was precipitated by treating the reaction mass with 100 ml water.

The precipitate was purified, crystallizing from 70% aqueous ethanol in white prisms; m.p. 95° C.

$C_{12}H_{17}O_5NS$ (287.31)

N %	
Found	4.77
Required	4.87

c) α-(4-*Aminosulphonil-phenoxy*)-*butyric acid* (*III*)

Product II (5.75 g), solved in 50 ml 2% aqueous sodium hydroxide, was hydrolised by refluxing for 30 min.

The obtained solution was purified by treating with a little charcoal, and the filtered solution was acidified with conc. HCl at pH = 2 when the free acid precipitated. By recrystallization from water was obtained white crystalls; mp. 259° C.

$C_{10}H_{13}O_5NS$ (259.26)

	N %
Found	5.36
Required	5.40

d) α-(4-*Dimethylaminosulphonil-phenoxy*)-*butyric acid* (*IV*)

3 g product I (0.01 mol) was solved in 10 ml acetone and 5 ml aqueous dimethylamine (24%) were added.

The reaction is an exotermal one but no cooling is necessary.

The mixture was treated with 100 ml water when separated the dimethylsulphonamidated ester as a dens liquid. By alkali hydrolysis, followed by acidulation, the corresponding free acid was obtained; then it was recrystallized from aqueous ethanol, resulting as a crystaline substance; mp. 144° C.

$C_{12}H_{17}O_5NS$ (287.31)

	N %
Found	4.77; 4.80
Required	4.87

e) *Hydrazide of the* α-(4-*aminosulphonil-phenoxy*)-*butyric acid* (*V*)

5.8 g product II, solved in 20 ml ethanol, 1 g hydrazine hydrat and a small tablet of KOH were refluxed for 4 hours. The residue remaining after removal of alkohol by evaporation was treated with water (20 ml) when the respective hydrazide crystallized. It was filtered and purified from water, resulting as an amorphous substance.

$C_{10}H_{15}O_4N_3S$ (273.28)

	N %
Found	19.12
Required	19.00

f) α-(4-*Morpholinosulphonil-phenoxy*)-*butyric acid* (*VII*)

The sulphochlorurated esther (I) (3 g, 0.01 mol) was solved in 10 ml acetone and 1.8 g morpholine were added, during 10 min, with a good stirring.

The mixture was diluted with water (100 ml) when separated the corresponding morpholinosulphonil esther.

By its alkali hydrolysis, made similarly with the product IV, the respective free acid was obtained; m.p. 125° C.

$C_{14}H_{19}O_6NS$ (329.35)

	N %
Found	4.30
Required	4.25

All the other sulphamidated derivatives of the phenoxybutyric acids were synthetised similarly as the compounds described above.

5. Conclusions

From the researches referring to the synthesis of the sulphamidated derivatives of the phenoxybutyric acids we can draw the following conclusions:

1. All the ethylic esters of the phenoxybutyric acids may be sulphochlorurated at a moderate temperature (15° ... 45°C), with an chlorsul-

phonic acid excess (molar report between esther and acid 1 :7), resulting in this way the respective sulphochlorurated esther.

2. The sulphochlorurated esther react with ammonia, amines, morpholine, giving the corresponding substituted derivatives, at the sulphonamidic group, which can be changed by known reactions into respective sulphonamidated amides, hydrazides and acids.

3. Studying the IR spectra of some compounds we found that the substituted methoxycarboxylic group directs the chlorosulphonil group into the *p*-position of the benzene ring and, if this one is not free, in the *o*-position.

4. The partial association of the sulphonamidic group in the sulphonamidated acids takes place, in our opinion, either as a „dimer" or a „trimer" pattern.

As a dimer pattern, we suppose that the carboxylic group of a molecule is associated with the sulphonamidic group of another molecule (the pattern (a) given in the § **3**). We suppose also that the „trimer" pattern is a liniar one (pattern (b) given in § **3** too).

5. In the hydrazides come into being hydrogen linkages between the sulphonamidic hydrogen and amidic oxygen on one side, and the hydrogen of the hydrazidic group and the sulphonamidic oxygen, on the other side.

6. We synthetised 58 new compounds and some of them may show eventual hypocholesterolemic effects.

Received the 28 XI 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic Industries

REFERENCES

1. Keller L., Retsogi G., Z. Ges. Inn. Med., 1966, **21**, *6*, S. 169.
2. Marchetti E., Mettalia G., Samulli F., Farmaco, 1965, **20**, *10*, pp. 695—706.
3. Wiliam L., Bencze M., Ch. Abs., 1968, *11*, p. 49289.
4. Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, 1960, **VI** (X), *3—4*, p. 134.
5. Marziano N., Montando G., Passerini R., Ann. Chim. (Italy), 1962, **52**, p. 121.
6. Baxter J. N., Cymerman J., Willis J. B., J. Chem. Soc., 1955, p. 669.
7. Tosolini G., Chem. Ber., 1961, **94**, S. 2731.
8. Meriani E., Helv. Chim. Acta, 1960, **43**, p. 122.
9. Ionescu M., Panea I., Studia Univ. Babeș-Bolyai, p. 11.
10. Avram M., Mateescu Gh., *Spectroscopia în infraroșu; aplicații în chimia organică*. Ed. tehn., Buc., 1966, p. 271.

SULFAMIDELE ACIZILOR FENOXIBUTIRICI

Nota I

Derivați sulfamidați ai acizilor α-fenoxi-, α-crezoxi- și α-xilenoxi-butirici

(Rezumat)

S-a efectuat sinteza derivaților sulfonamidați proveniți din acizii α-fenoxi-, α-crezoxi- și α-xilenoxibutirici, pentru care se poate prevedea o acțiune hipocolesterolemiantă. Din studiile efectuate s-a ajuns la următoarele concluzii:

1. Toți esterii acizilor fenoxibutirici se pot clorosulfona la temperaturi moderate cu un exces de acid clorsulfonic rezultînd esterii sulfoclorurați respectivi.

2. Esterii sulfoclorurați reacționează cu amoniac, amine și morfolină, cu formarea derivaților de substituție la gruparea sulfonamidică, iar aceștia se pot transforma prin reacții cunoscute în amide, hidrazide și acizi.

3. Structura acestor compuși s-a determinat prin studiul spectrelor în IR.

4. S-au sintetizat 58 compuși noi, dintre care unii pot găsi utilizări practice.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Variația randamentului funcție de temperatură la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor *orto*-(*1*), *meta*-(*2*), *para*-crezoxibutirici (*3*).

Fig. 2. — Variația randamentului funcție de temperatură la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor 2,3-(*1*), 2,5-(*2*), 3,4-(*3*), 2,4-xilenoxibutirici (*4*).

Fig. 3. — Spectrul IR al acidului 2,3-dimetil-4-aminosulfonil-α-fenoxibutiric.

Fig. 4. — Spectrul IR al acidului 2,4-dimetil-6-dimetilaminosulfonil-α-fenoxibutiric.

Fig. 5. — Spectrul IR al hidrazidei acidului 4-metil-2-amidosulfonil-α-fenoxibutiric.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 547.562.1

DIE HERSTELLUNG MOLEKULAREINHEITLICHER, OLIGOMERER METHACRYLSÄUREN

EIN BEISPIEL EINER SYNTHETISCHEN MATRIZENREAKTION

VON

H. KÄMMERER

Herrn Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU zum 50. Geburtstag gewidmet

1. Einleitung

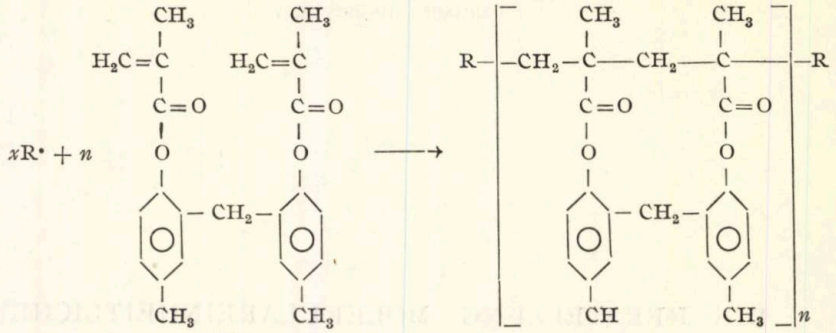
Die radikalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester gibt unter üblichen Bedingungen makromolekulare Produkte, die molekulare Mischungen darstellen. Diese können durch Molekulargewichtsverteilungsfunktionen [1] charakterisiert werden. Danach sind Monomer, Dimer, Trimer u.s.f. im makromolekularen Produkt mit bestimmten Anteilen enthalten. Für viele Fragen der Polymerchemie wäre es wichtig, wenn die oligo- und polymeren Anteile rein und molekulareinheitlich für Untersuchungen verfügbar wären. Zunächst könnte man die oligomeren Verbindungen z. B. mittels der Gelchromatographie [2] aus makromolekularen Produkten oder günstiger aus Mischungen der Oligomeren abzutrennen versuchen. Es sind auch Versuche bekannt, oligomere Verbindungen mittels der präparativen Methoden der organischen Chemie aufzubauen [3], [4].

Hier wird berichtet, wie man auf einem anderen Wege oligomere Methacrylsäuren bis zur molekulareinheitlichen Octamethacrylsäure synthetisieren kann.

2. Methodische Voraussetzungen für die gefundene Herstellung molekulareinheitlicher, oligomerer Methacrylsäuren

Bei der radikalischen Polymerisation von Acrylsäureanhydrid, das in der Molekel zwei Vinylgruppen enthält, sollte man unlösliche, vernetzte Produkte erhalten. Jedoch waren sie, wenn man bestimmte Bedingungen einhielt, gut löslich, was durch eine inter—intramolekulare Polymerisation [5] erklärt wurde. Die gleiche Polymerisationsweise sollte auf Verbindung IV anwendbar sein (Gl. (1)):

(1)

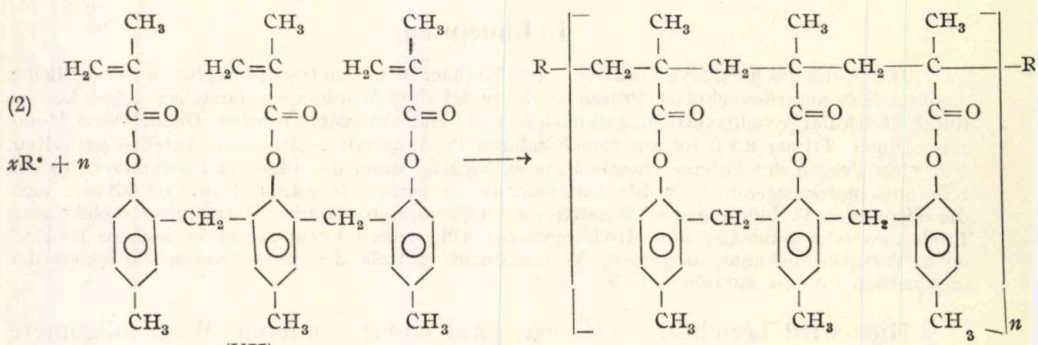


(IV)

R· = Radikal aus α,α'-Azo-[isobuttersäure-nitril] (AIBN).

Wie orientierende Versuche zeigten, wurden aus (IV) glatt lösliche Polymere erhalten. Bei der nach Gl. (1) ablaufenden inter—intramolekularen Polymerisation kommt auf einen intermolekularen ein intramolekularer Reaktionsschritt. Mit der Verbindung (VII) sollte eine Polymerisation mit dem Verhältnis 1 intermolekularer Schritt : 2 intramolekulare Schritte möglich sein (Gl. (2)):

(2)



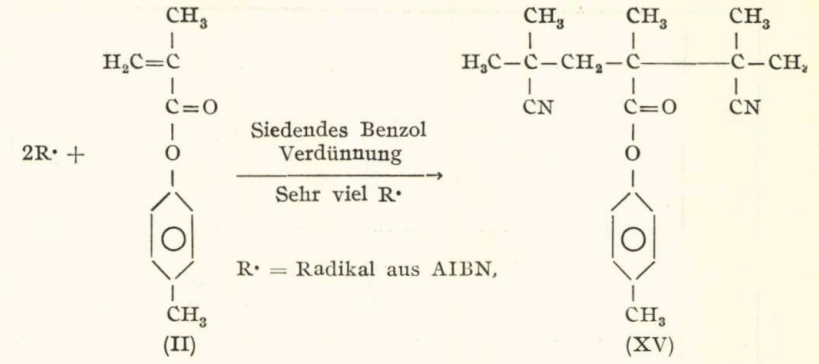
(VII)

R· = Radikal aus AIBN.

Orientierende Versuche wiederum ergaben, dass die aus (VII) erhaltenen, unter bestimmten Bedingungen hergestellten Polymeren löslich waren, was für einen Reaktionsablauf nach Gl. (2) spricht. Allgemein sollte das Verhältnis inter- zu intramolekulare Reaktionsschritte variiert werden können.

Eine weitere Voraussetzung besteht darin, dass bei der radikalischen Polymerisation die Wachstumsreaktion unterdrückt werden kann; d.h. es gibt Reaktionsbedingungen, wonach auf die Startreaktion unmittelbar eine Abbruchsreaktion folgt. Diese unterdrückte Polymerisation [6] wurde mit dem Methacrylsäure-*p*-kresylester verwirklicht (Gl. (3)):

(3)



(II) (XV)

Man erhielt mit einer Ausbeute von 77% Verbindung (XV).

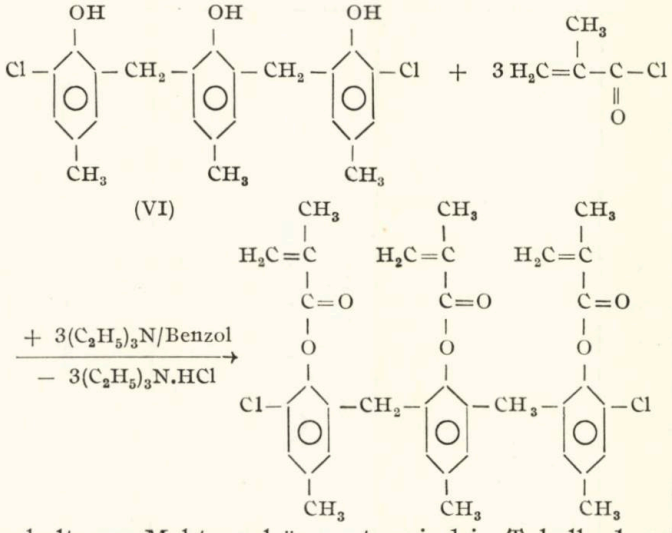
Zur beschriebenen Herstellung oligomerer Methacrylsäuren ist es schliesslich notwendig, dass die verwendeten phenolischen Mehrkernverbindungen (Tabelle 1) molekulareinheitlich beschaffen sind. Dies konnte papier- [7] und dünnschichtchromatographisch [8] nachgewiesen werden.

3. Die Herstellung der Verbindungen

a) *Phenolische Mehrkernverbindungen und ihre Methacrylsäureester*

Die Umsetzung der phenolischen Mehrkernverbindungen mit Methacrylsäurechlorid in Gegenwart von Triäthylamin und in wasserfrei gemachtem Benzol hat sich bewährt; hierbei wurde die benzolische Lösung des Säurechlorids zur Reaktionsmischung zugetropft, die alle anderen Reaktionskomponenten enthielt. Ein Beispiel für diese Umsetzungen gibt Gl. (4):

(4)

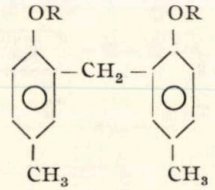
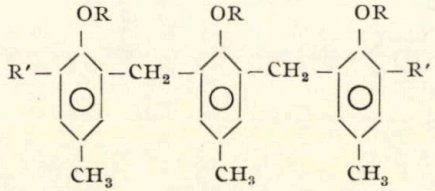


(VI) (VIII)

Die so erhaltenen Mehtacrylsäureester sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

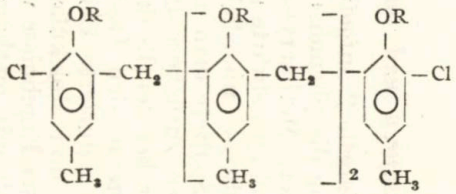
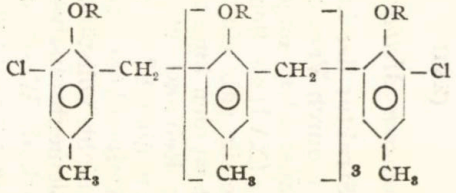
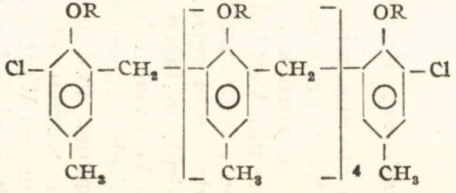
Zur Herstellung der oligomeren Methacrylsäuren benötigte Verbindungen

Strukturformel		Verbindungen	Schmelzpunkt °C	Mol.-Gew. Ber.	Mol.-Gew. Gef. *)	Literatur
	I	R=H	36	—	—	—
	II	R=Meth **)	Sdp. 7 103...104	176,2	170	[8]
	III	R=H	125	228,3	228	[9]
	IV	R=Meth **),	83 ... 85	364,4	360	[10]
	V	R=H, R'=H	215	348,4	348	[9]
	VI	R=H, R'=Cl	166	417,3	416	[9]
	VII	R=Meth**), R'=H	110 ... 112	—	—	[10]
	VIII	R=Meth**), R'=Cl	77 ... 104***)	621,6	610	[11]

*) Die Molekulargewichte wurden teils mit einem Dampfdruckosmometer, teils massenspektrometrisch bestimmt.
**) Meth = $-COC(CH_3)=CH_2$.
***) Die einen Schmelzbereich zeigenden Verbindungen sind dünnschichtchromatographisch rein.

Tabelle 1 (Vortsetzung)

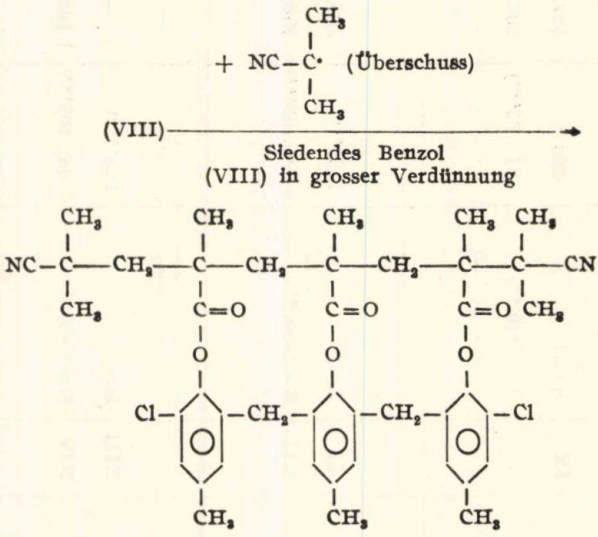
Zur Herstellung der oligomeren Methacrylsäuren benötigte Verbindungen

Strukturformel	Verbindungen		Schmelzpunkt °C	Mol.-Gew. Ber.	Mol.-Gew. Gef. *)	Literatur
	IX	R=H	208	537,5	536	[9]
	X	R=Meth **)	57...65***)	809,8	786	[11]
	XI	R=H	135****)	588,7	588	[9]
	XII	R=Meth **)	93...100***)	998,0	987	[11]
	XIII	R=H	263****)	—	—	[12]
	XIV	R=Meth **)	95..,108***)	1 186,2	1 209	[11]

*) Die Molekulargewichte wurden teils mit einem Dampfdruckosmometer, teils massenspektrometrisch bestimmt.
**) Meth=—COC(CH_3)=CH_2.
***) Die einen Schmelzbereich zeigenden Verbindungen sind dünnschichtchromatographisch rein.
****) Tauschschmelzpunkt.

b) *Umsetzung der stark verdünnten Methacrylsäureester mit einem Überschuss an Radikalen aus AIBN*

Setzt man den stark verdünnten Methacrylsäure-*p*-kresylester (II) in siedendem Benzol mit einem grossen Überschuss an Radikalen aus AIBN um (Gl. (3)), so erhält man Verbindung (XV) mit guter Ausbeute. Unter den selben Bedingungen gewinnt man die cyclische Verbindung (XVI) und aus den Methacrylsäureestern (VII), (VIII), (X), (XII) und (XIV) die in Tabelle 2 aufgeführten Leiteroligomere. Die Umsetzung von (VIII) sei hierfür ein Beispiel (Gl. (5)):



(5)

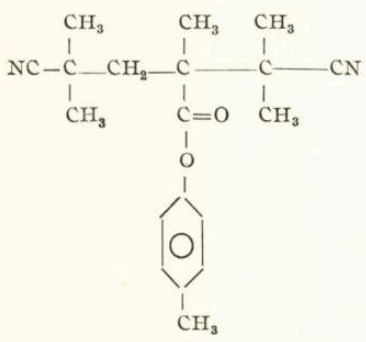
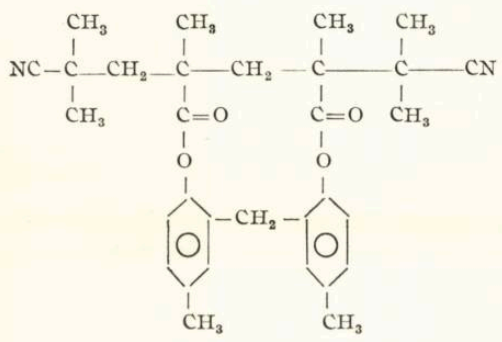
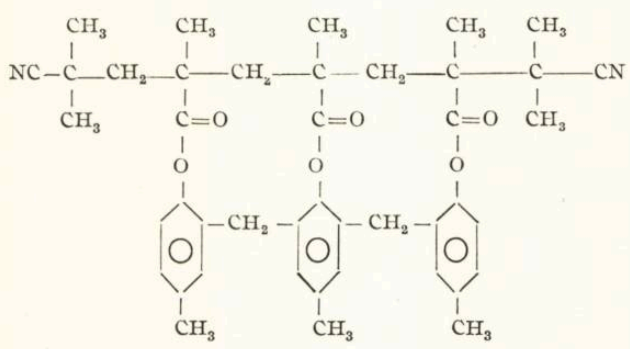
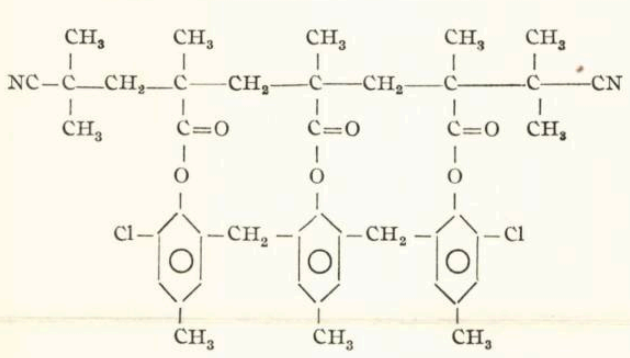
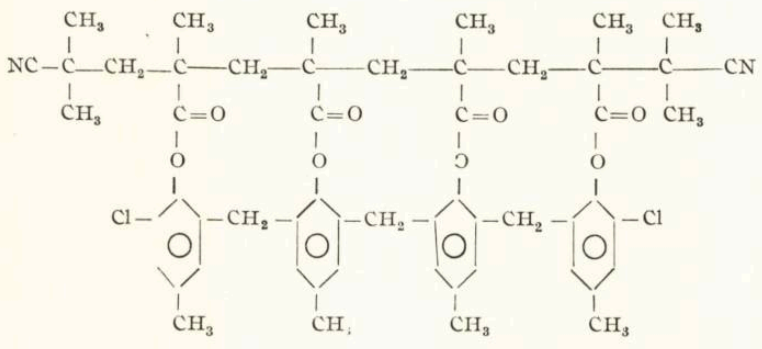
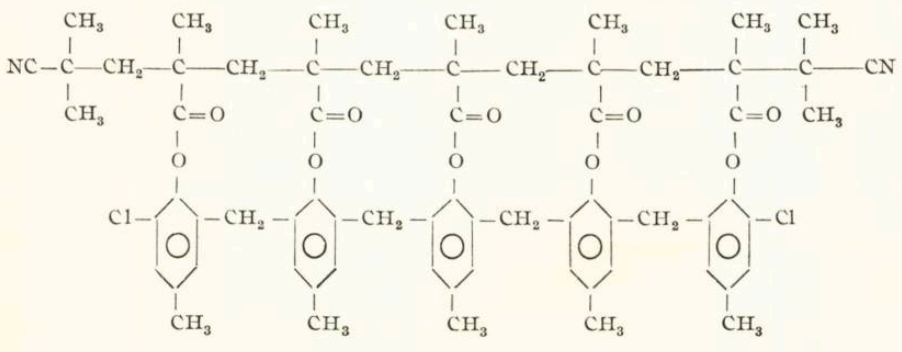
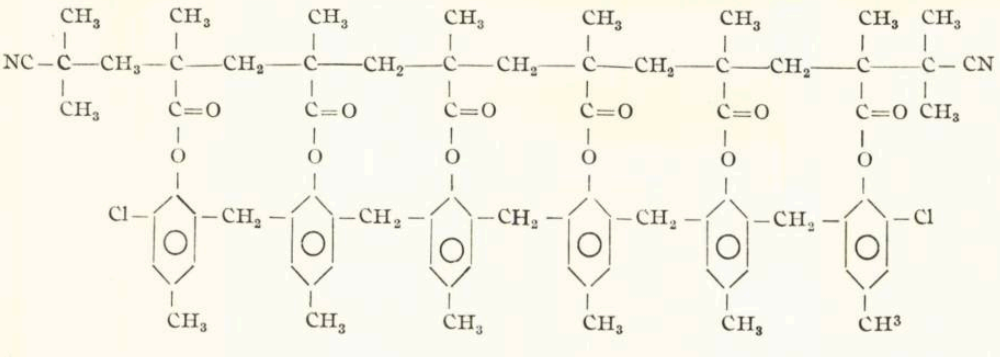
(XVIII)

c) *Herstellung der oligomeren Methacrylsäuren und ihrer Methylester*

Wenn die angegebene Struktur der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen zutrifft, dann sollten durch Verseifung die phenolischen Mehrkernverbindungen zurück und ausserdem oligomere Methacrylsäuren erhalten werden. Die mit Verbindung (XVI) als Beispiel ausgeführte saure Hydrolyse mit konz. Salzsäure/Eisessig gab ein teilweise unlösliches, schwarzes Gemisch, das nicht getrennt werden konnte. Spaltete man mit Lithiumaluminiumhydrid, so lagen die Reinausbeuten an zurückerhaltenen, phenolischen Mehrkernverbindungen über 92%. Der bei der Reaktion zu erwartende, typisch riechende Aminoalkohol zeigte in den IR-Spektren noch Carbonylbanden und somit nicht vollständig reduzierte Carboxylgruppen. Ausserdem wichen die Elementaranalysen und Molekulargewichte von den berechneten Werten stark ab. Wegen dieser Ergebnisse wurde die langwierige, alkalische Hydrolyse unter Stickstoff mit methanolischer, wenig Wasser enthaltender Kalilauge gewählt. Die Hydrolysezeit bzw. die Zeit,

Tabelle 2

Stickstoffwerte und Molekulargewichte der Verbindungeu (XV) *und* (XVI) *sowie der aus Methacrylsäureestern der Tabelle 1 hergestellten Leiteroligomere*

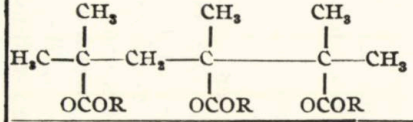
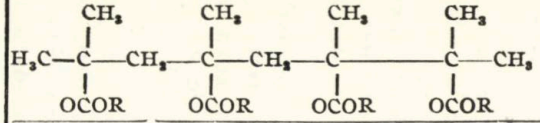
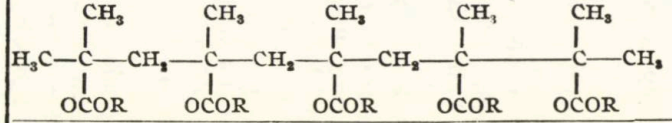
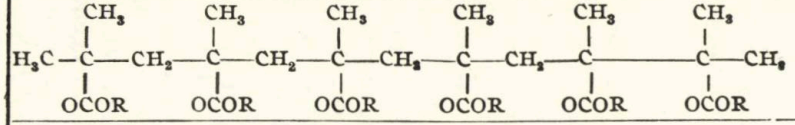
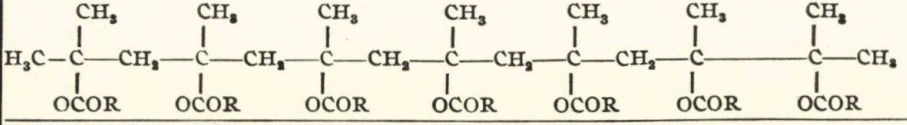
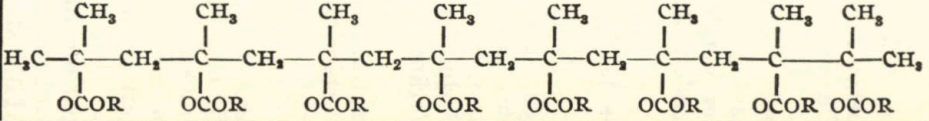
Strukturformel	Verbindung Nr.	Schmelzbereich*) °C	% N Ber.	% N Gef.	Mol.-Gew Ber.	Mol.-Gew Gef.**)	Literatur
	XV	44...46	8,96	9,21	312,4	298	[6]
	XVI	95...100	5,60	5,78	500,6	467	[10]
	XVII	117...123	4,07	4,15	688,9	705	[10]
	XVIII	150...190	3,69	3,34	757,8	752	[11]
	XIX	195...230	2,96	3,48	946,0	962	[11]
	XX	196...226	2,47	2,77	1 134,2	1 138	[11]
	XXI	160...220	2,12	2,22	1 322,4	1 369	[11]

*) Mit wachsendem Molekulargewicht zeigen die dunnschichtchromatographisch reinen, augenscheinlich **nicht** kristallisierten Verbindungen immer mehr einen Schmelzbereich.

**) Mit einem Dampfdruckosmometer bestimmt.

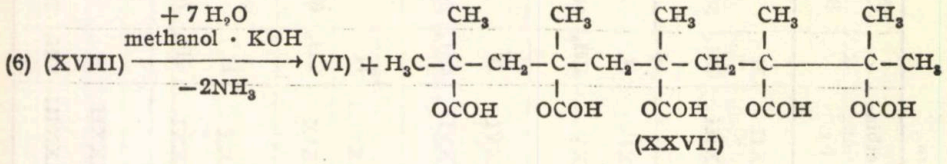
Tabelle 3

Molekulargewichte der Methylester der hergestellten Methacrylsäuren

Strukturformeln	Verbindung Nr.	R	Mol.-Gew. Ber.	Mol.-Gew. Gef.*)	Literatur
	XXII	H	—	—	[10]
	XXIII	CH_3	302,4	282	[10]
	XXIV	H	—	—	[10]
	XXV	CH_3	402,5	381	[10]
	XXVI	H	—	—	[10]
	XXVII	CH_3	502,6	484	[10]
	XXVIII	H	—	—	[11]
	XXIX	CH_3	602,7	593	[11]
	XXX	H	—	—	[11]
	XXXI	CH_3	702,8	688	[11]
	XXXII	H	—	—	[11]
	XXXIII	CH_3	803,0	782	[11]

*) Mit einem Dampfdruckosmometer bestimmt.

nach der kein Ammoniak mehr nachzuweisen war, betrug durchschnittlich 2,5 Wochen. Tabelle 3 führt die so erhaltenen Methacrylsäuren und ihre Methylester auf. Die Ester wurden hergestellt, indem die methanolischen Lösungen der Methacrylsäuren mit einer ätherischen Diazomethanlösung im Überschuss versetzt und aufgearbeitet wurden. Gl. (6) ist ein Beispiel für die alkalischen Hydrolysen, die zur Herstellung der Methacrylsäuren dienten:



(6) (XVIII) —(+ 7 H₂O, methanol · KOH, −2NH₃)→ (VI) + H₃C–C(CH₃)(OCOH)–CH₂–C(CH₃)(OCOH)–CH₂–C(CH₃)(OCOH)–CH₂–C(CH₃)(OCOH)–C(CH₃)(OCOH)–CH₃

(XXVII)

4. Ergebnisse und Diskussion

Die gefundenen Elementaranalysen und Molekulargewichte der oligomeren Mehtacrylsäuremethylester stimmen mit den für molekulareinheitliche Verbindungen berechneten innerhalb üblicher Fehlerstreuungen überein. Diese Aussage wird dadurch erhärtet, dass die Methacrylsäuremethylester die letzten Stufen von Reaktionsfolgen sind und für jede Stufe gilt, dass berechnete und gefundene Werte übereinstimmen. Ein Beispiel ist der Vergleich der Molekulargewichte bei der zur Verbindung (XXXI) führenden Reaktionsfolge:

(XI), Ber. 588,7; Gef. 588 → (XII), Ber. 998; Gef. 987 → → (XX), Ber. 1 134,2; Gef. 1 138 → (XXXI), Ber. 702,8; Gef. 688.

Es ist unwahrscheinlich, dass besondere molekulare Mischungen vorliegen, deren Zahlenmittel des Molekulargewichts mit den Molekulargewichten molekulareinheitlicher oligomerer Methacrylsäuremethylester übereinstimmen. Sonst hätten die einzelnen, verschiedenen Stoffklassen zugehörigen Verbindungen bzw. Reaktionsstufen die eingehenden Reinigungen ohne Veränderungen der Mischungszusammensetzungen überstanden.

Ausserdem zeigen die phenolischen Mehrkernverbindungen, ihre Methacrylsäureester und die daraus mit den Radikalen aus AIBN hergestellten Verbindungen nach der Reinigung und vor der weiteren Reaktion dünnschichtchromatographisch einen Fleck.

Infrarotspektroskopisch sind bei den Verbindungen der Tabelle 2 und den Methacrylsäuren sowie ihren Methylestern die Banden verschwunden, die den Vinylgruppen (1 645 und 1 405/cm) zuzuordnen sind. Dia Leiteroligomere zeigen zusätzlich bei 2 240/cm eine scharfe, der Nitrildrupe zugehörige Bande, deren Intensität im Vergleich mit einer Bezugbande umso geringer ist, je grösser das Molekulargewicht der Verbindungen ist.

Die NMR-Spektren der oligomeren Methacrylsäuremethylester bastätigen die in Tabelle 3 angegebenen Strukturen. Es werden die je Molekel vorhandenen Metacrylsäuremethylesterbausteine und die zwei aut dem AIBN stammenden $-(CH_3)_2C-COOCH_3$-Endgruppen gefunden (Tabelle 4).

Tabelle 4

NMR-spektroskopische Untersuchung der oligomeren Methacrylsäuremethylester

Verbindung	$-CH_2-$		MME-Bausteine		$-CH_3$		$-CH_3$ aus AIBN (Endgruppen) Gef.
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
XXVII	6	5,7	3	2,9	21	22,6	13,6
XXIX	8	7,7	4	3,9	24	24,8	12,8
XXXI	10	9,7	5	4,9	27	28,8	13,8
XXXIII	12	11,6	6	5,8	30	31,1	13,1

MME — Methakrylsäuremethylester; MME-Bausteine — $-CH_2-/2$; AIBN — α,α'-Azo--bis [isobuttersäurenitril]; berechnet sind 12 Methylprotonen in den Endgruppen, die aus dem AIBN stammen; Bezugsbande — Bande der $-OCH_3$-Protonen.

Die mit Radikalen aus AIBN ausgelöste und beendete intramolekulare Addition der Vinylgruppen, wie sie als Beispiel in Gl. (5) formuliert ist, wird wahrscheinlich durch folgende Faktoren begünstigt. Zunächst zeigen Molekelmodelle der Methacrylsäureester phenolischer Mehrkernverbindungen, dass die gegenseitige Verdrehung der *p*-Kresylesterbausteine in Verbindung (IV) — Tabelle 1, behindert ist und umso mehr, je grösser die Zahl dieser Bausteine je Molekel ist. Dann können zwischenmolekulare Wechselwirkungen der intramolekularen Vinylgruppen auftreten, indem entgegengesetzte Partialladungen der frei beweglich erscheinenden Vinylgruppen aufeinander treffen, das gesamte Molekül beständiger machen und die Cyclopolymerisation begünstigen. Mit Hilfe UV-photometrischer Messungen und auch kinetischer Versuche wurde gefunden, dass dann Cyclopolymerisationen ablaufen, wenn derartige Wechselwirkungen vorhanden sind [13]. Schliesslich liegen aussergewöhnliche kinetische Verhältnisse vor, indem die miteinander reagierenden Vinylgruppen „Diffusionswege" in der Grössenordnung von nur wenigen Ångströmeinheiten zu überwinden haben. Vermutlich bedingt dies eine sehr grosse intramolekulare Additionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend sprechen alle Ergebnisse dafür, dass molekulareinheitliche oligomere Methacrylsäuren auf dem angegebenen Wege herzustellen sind. Die Struktur dieser Methacrylsäuren wird durch die phenolischen Mehrkernverbindungen geprägt. Nach den NMR-Spektren der oligomeren Methacrylsäuremethylester sind diese wahrscheinlich überwiegend isotaktisch [11] konfiguriert. Den Reaktionsbedingungen nach waren syndiotaktische Strukturen zu erwarten. Demnach liegt in der durchgeführten Reaktionsfolge eine synthetische Matrizenreaktion vor.

Eingegangen am 6.II 1970

Universität Mainz,
Organisch Chemisches Institut,
Deutsche Bundesrepublik

LITERATURVERZEICHNIS

1. Braun D., Cherdron H., Kern W., *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*. Hüthig Verlag Heidelberg, 1966, S. 75 f.
2. Heitz W., Ullner H., Höcker H., Makromolekulare Chem., 1966, *98*, S. 42.
3. Lim D., Wichterle O., J. Polymer Sci., 1958, **29**, p. 579.
4. Zahn H., Schäfer P., Chem. Ber., 1959, **92**, S. 736.
5. Crawshaw A., Butler G. B., J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, p. 5464.
6. Kämmerer H., Jung A., Shukla J. S., Makromolekulare Chem., 1967, *107*, S. 259.
7. Kämmerer H., Mofachami Sch., Göbel J., Makromolekulare Chem., 1963, *64*, S. 181.
8. Haub H. G., Kämmerer H., J. Chromatogr. (Amsterdam), 1963, **11**, p. 487.
9. Eichhoff H. J., Kämmerer H., Weller D., Makromolekulare Chem., 1969, *129*, S. 109.
10. Kämmerer H., Shukla J. S., Makromolekulare Chem., 1968, *116*, S. 62.
11. Kämmerer H., Ritz J., Unveröffentlichte Versuche.
12. Kämmerer H., Rausch W., Schweikert H., Makromolekulare Chem., 1962, *56*, S. 123.
13. Butler G. B., Jachia B., J. Macromol. Sci., Chem., 1969, **A 3**, p. 803.

PREPARAREA ACIZILOR METACRILICI OLIGOMERI, MOLECULAR UNITARI

Un exemplu al unei reacții sintetice în matrice

(Rezumat)

Combinații fenolice cu mai multe cicluri sînt transformate la grupele lor fenolice în esteri ai acidului metacrilic. Asupra acestor esteri, puternic diluați în benzen la fierbere, acționează un mare exces de radicali, de α,α'-azo-bis-[izobutiro-nitril], avînd loc o adiție intramoleculară a grupelor vinilice, însă cu suprimarea unei polimerizări intermoleculare. Produsele adiției intramoleculare regenerează combinațiile fenolice policiclice neschimbate, la hidroliza alcalină și în plus, acizi metacrilici oligomeri, molecular unitari, a căror structură este cercetată pe esterii lor metilici. Întreaga succesiune de reacții este un exemplu de reacție sintetică în matrice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 547.572.1 ; 535.371.5

RAMAN SPECTRUM OF ACETOPHENONE.

Note II

INFLUENCE OF ALCOHOLS ON THE FREQUENCY AND INTENSITY OF CARBONYL GROUP VIBRATION

BY

V. EM. SAHINI
Correspoding Member of the Academy of the Socialist Republic of Romania
and
MARGARETA CRAIU

Dedicated to Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU in honour of his 50th birthday

1. Introduction

The appearance of a hydrogen bond in a solution can result in a frequency shift of the vibration corresponding to the group participant to the bond. A molecular complex between the solute and solvent molecules appears in solution trough formation of the hydrogen bond [1]. Two bands appear in the vibration spectrum: a band having the same position as in a nonpolar solvent [2], [3] — the free band — and a band at a lower frequency — the associated band. A frequency shift and a broadening of the C=O Raman line occurs in solvents as chlorophorm, methylalcohol and organic acids, whose molecules are able to form hydrogen bonds [3].

Shorygin has observed [3] a shift and a splitting of the C = O line in the Raman spectra of acetophenone in methylalcohol and acetic acid solutions.

Lascombe and Josien [2] have studied the C = O band position in the IR spectrum of acetophenone in mixed solvents (*n*-hexane and chlorophorm) and have noticed a behaviour of this bond similar with that of the OH band of *n*-butyl alcohol in mixed solvents (carbon tetrachloride and benzene). The splitting of these bands can be observed also when pure *n*-butyl alcohol and pure chloroform are used as solvents.

The present paper contains the results of the investigation of the solvent (ethyl, *n*-propyl, iso-propyl and *n*-butyl alcohols) influence, as well as the concentration effects upon the C=O Raman line of acetophenone.

2. Experimental

The Raman spectra of $4M$; $2M$; $1M$; $0.5M$; $0.25M$ and $0.125M$ alcohol solutions were obtained using an ISP—51 spectrograph, Hg 4358 Å excitation line and 68A56 Scientia Gevaert plates for recording. The solute and the alcohols were carefully distilled before use.

Five spectra were recorded and measured at each concentration. The intensity determinations were performed by measuring microphotometrically the blackening of the spectral plates.

3. Results

The measured frequencies in the Raman spectra for C=O line of pure acetophenone [4] and of the alcohol solutions are listed in the Table 1.

Table 1

Frequency of the C = O *Line* (cm^{-1}) *for Acetophenone in different Alcohols at different Concentrations*

Alcohol	Pure acetophenone [4]	Concentration					
		4*M*	2*M*	1*M*	0.5*M*	0.25*M*	0.125*M*
Ethyl alcohol	1 684.0	1 682.5	1 677.5 1 687.0	1 677.0 1 687.0	1 678.5 1 688.5	1 678.0 1 690.5	1 678.5 1 690.0
n-Propyl alcohol	1 684.0	1 681.5	1 677.0 1 689.0	1 678.0 1 688.0	1 679.0 1 690.0	1 680.0 1 691.0	1 679.0 1 690.0
Iso-propyl alcohol	1 684.0	1 683.0	1 678.0 1 687.0	1 677.0 1 690.0	1 678.0 1 690.0	1 680.0 1 692.0	1 674.0 1 686.0
n-Butyl alcohol	1 684.0	1 684.0	1 679.0 1 688.5	1 678.0 1 688.0	1 680.0 1 689.5	1 679.5 1 689.0	1 678.0 1 689.5

Only a shift towards lower frequencies and no splitting of the C=O Raman line has been observed for the 4*M* solutions, in all solvents, except *n*-butyl alcohol — for which the shift has not been noticed. A splitting of 9 ... 12 cm^{-1} of the ν (C = O) line of acetophenone has been observed for all other concentrations and all solvents, the two lines being located one side and the other of the pure acetophenone line. Somehow strange seems to be the behaviour of the 0.125*M* solution in iso-propyl alcohol: the frequencies of the two lines are lower as compared with the frequencies of the lines in the other alcohols at the same concentration, the splitting remaining unchanged. The frequencies found for the two lines agree with Shorygin's data for acetophenone in methyl alcohol solution.

Apparently, Shorygin's explanation according to which two states of the C=O group, corresponding to a stronger and to a weaker interaction with the alcohol molecules, are equally probable cannot stand. It seems that the author had evidenced in fact the formation of a hydrogen bond between the carbonyl group's oxygen and the hydrogen of the alcohol's hydroxil, therefore a molecular complex.

According to our data, the presence of such complexes in solution may be only evidenced at large quantities of alcohol. This could explain the fact that no splitting of the Raman lines for the 4*M* concentrations has been

observed. The two lines for C=O vibration which appear in the spectra, belong: one to the complex — the associated line — at lower frequency and almost unmodified for all concentrations, and the other — the free line — which has the same behaviour as for acetophenone in a nonpolar solvent. This line corresponds to the nonparticipant acetophenone molecules in the formation of molecular complexes like $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C=OH\ldots-O-R$ (R—alcohol radical).

On the basis of the intensities of the two Raman lines corresponding to the C=O vibration, wec an draw some conclusions about the appearance of a molecular complex in solution (s. Fig. 1):

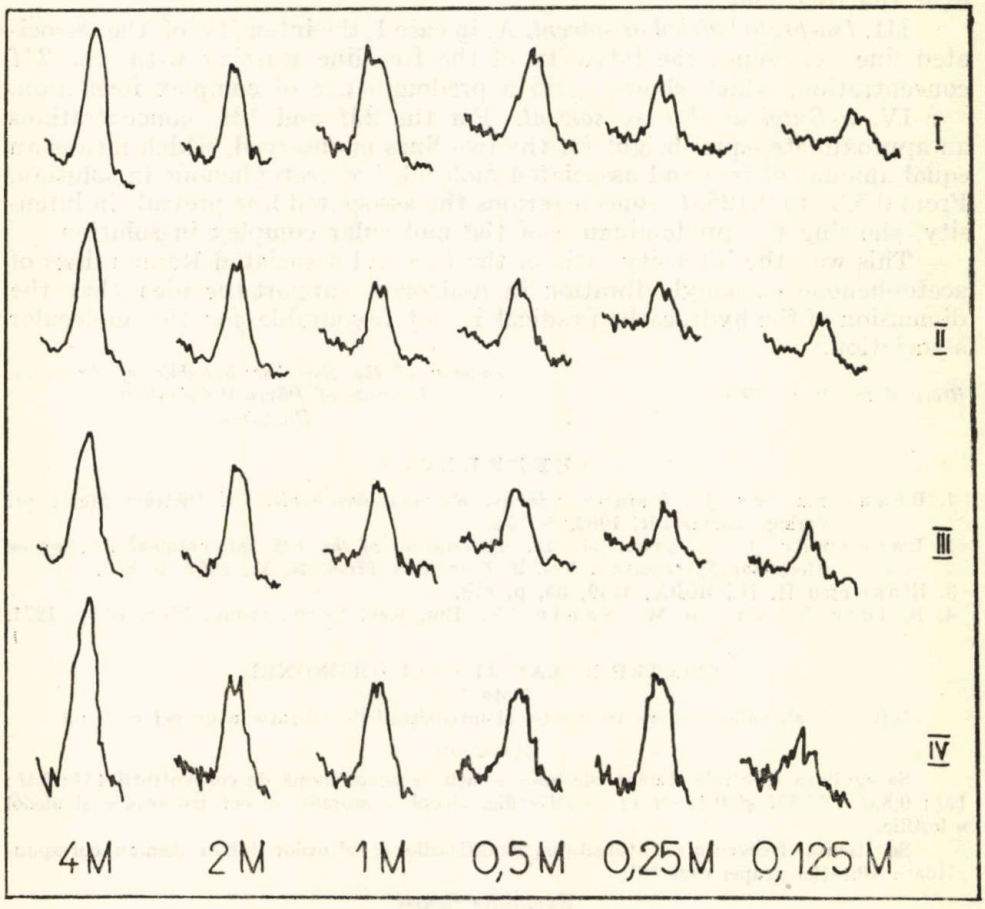


Fig. 1. — The microphotometer recording of the C = O Raman line of acetophenone in different alcohols at different concentrations: *I* — ethylalcohol, *II* — *n*-propyl alcohol, *III* — iso-propyl alcohol, *IV* — *n*-butyl alcohol.

I. *Ethyl alcohol as solvent.* The intensity of the associated line is larger than that of the free line starting from $2M$ concentration downwards. As the intensity of the Raman lines is, as a rule, proportional to the concentration of the component responsible with the appearance of the line, this means that in our case the molecular complex formation prevails at and below $2M$ concentrations.

II. *n-Propyl alcohol as solvent.* At $2M$ concentration the height of the free line's peak surpasses the height of the associated line. The molecules of the free acetophenone prevail in that solution. From $1M$ to $0.125M$ concentrations, the situation reverses : the associated line surpasses in intensity the free line, that is the molecules of the molecular complex prevail over the free ones.

III. *Iso-propyl alchol as solvent.* As in case I, the intensity of the associated line overcomes the intensity of the free line starting with the $2M$ concentration, which shows again a predominance of complex formation.

IV. *n-Butyl alcohol as solvent.* For the $2M$ and $1M$ concentrations an approximate equal height for the two lines is observed, which means an equal amount of free and associated molecules of acetophenone in solution. From $0.5M$ to $0.125M$ concentrations the associated line prevails in intensity, showing the predominance of the molecular complex in solution.

This way the intensity ratio of the free and associated Raman lines of acetophenone carbonyl vibration in *n*-alcohols support the idea that the dimension of the hydrocarbon radical is not favourable for the molecular association.

Received the 28 II 1970

Academy of the Socialist Republic of Romania,
Institute of Physical Chemistry,
Bucharest

REFERENCES

1. Brandmüller J., *Einführung in die Ramanspektroskopie.* Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962, S. 372.
2. Lascombe J., Josien M. L., *Proceedings of the 4-th International Meeting on Molecular Spectroscopy.* Vol. **2**, Pergamon Press, N. Y., 1962, p. 840.
3. Шорыгин П. П., ЖФХ, 1949, **23**, p. 873.
4. Beldie R., Craiu M., Sahini V. Em., Rev. Roum. Chim., 1968, **13**, p. 1271.

SPECTRE RAMAN ALE ACETOFENONEI

Nota II

Influența alcoolilor asupra frecvenței și intensității de vibrație a grupei carbonil

(Rezumat)

Se studiază spectrele Raman ale unor soluții de acetofenonă de concentrații $4M$; $2M$; $1M$; $0{,}5M$; $0{,}25M$ și $0{,}125M$ în alcool etilic, alcool *n*-propilic, alcool izopropilic și alcool *n*-butilic.

Se discută frecvența și intensitatea modificărilor și salturilor liniilor Raman corespunzătoare vibrației grupei carbonil.

Explicația figurii

Fig. 1. — Microfotografia liniei Raman a grupei carbonil a acetofenonei în diferiți alcooli și la diferite concentrații : *I* — alcool etilic, *II* — alcool *n*-propilic, *III* — alcool izopropilic, *IV* — alcool *n*-butilic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 663.33

CONTRIBUŢII LA CREŞTEREA EFICIENŢEI EPURĂRII APELOR PRIN TRATAREA CU FLOCULANŢI

DE

TUDOR D. IONESCU

Membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România

S. CONSTANTINESCU şi I. SBÎRCEA

1. Introducere

Pentru accelerarea sedimentării suspensiilor şi particulelor coloidale din apele de suprafaţă sau reziduale, se recurge din ce în ce mai mult, la folosirea floculanţilor, care antrenează suspensiile şi aglomerează particulele coloidale.

Datorită gradului înalt de dispersie, particolele coloidale au o suprafaţă foarte mare, ceea ce explică valoarea ridicată a energiei lor superficiale, ca şi marea lor capacitate de adsorbţie. Ca urmare a acestei capacităţi, particolele coloidale reţin o parte din ionii existenţi în apă, încărcîndu-se astfel cu sarcini electrice. Încărcarea electrică poate fi produsă şi de prezenţa unor grupări ionogene (carboxil, sulfat, fosfat etc.). În aceste condiţii, sistemul dispers are un potenţial electrocinetic; particolele fiind încărcate cu sarcini electrice de acelaşi sens, aglomerarea lor în mod natural şi decantarea lor prin floculare devine practic imposibilă.

Pentru provocarea floculării este necesară reducerea potenţialului electrocinetic al sistemului, pînă la anularea forţelor de repulsie.

În general, floculanţii sînt săruri ale unor metale polivalente (Fe^{3+}, Al^{3+}), care prin hidroliză pot elibera ioni apţi de a anula sarcinile electrice ale particolelor aflate în suspensie în apă [1], [2].

Primele încercări de floculare a suspensiilor din apă s-au întreprins în anul 1843 de către Bolton (cu utilizarea alaunului ca floculant). În acelaşi an Clark şi Aberdeen experimentează alcalinizarea apei, în prealabil, cu hidroxid de calciu.

În 1857, Medlock obţine un patent referitor la utilizarea sărurilor de fier pentru limpezirea apelor prin floculare, iar în 1881 se trece la aplicarea floculării (cu sulfat de aluminiu) în Anglia.

Experimentări de floculare a suspensiilor din apă, în vederea limpezirii, s-au întreprins în ţara noastră încă din 1890 de către fraţii Victor şi Aurel Babeş, care au dovedit că apa din rîul Dîmboviţa se limpezeşte rapid atunci cînd i se adaugă o soluţie de sulfat feros. Pe baza acestor constatări, experimentatorii au propus folosirea acestui floculant pentru tratarea apei potabile din Bucureşti. Propunerea a fost examinată în cadrul unei comisii, care a respins aplicarea procedeului, pentru că ducea — după afirmaţiile Dr. Felix — la obţinerea unei „ape de spiţerie" [3].

Mai tîrziu, practica alimentărilor cu apă a centrelor populate a dovedit că limpezirea apelor de suprafaţă cu floculanţi este absolut necesară, mai ales în cazul folosirii ulterioare a filtrelor rapide. Floculareа este necesară şi în cazul epurării unor categorii de ape reziduale, în deosebi a celor încărcate cu suspensii de natură organică.

Procesul hidrolizei sărurilor de aluminiu (în prezența ionilor bicarbonat, existenți în general în toate apele) decurge conform reacției

$$2\ Al^{3+} + 6\ HCO_3^- + 6\ H^+OH^- \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 6\ H_2CO_3.$$

Flocoanele de $Al(OH)_3$ precipită, antrenînd în căderea lor suspensiile și particolele coloidale din apa tulbure. În mod similar acționează și sărurile de fier. În general hidroxizii de aluminiu, respectiv de fier, obținuți ca mai sus, avînd un volum mic și greutate redusă, realizează viteze mici de decantare a suspensiilor, cu deosebire în cazul apelor cu temperaturi sub + 10°C.

Cercetări spectrofotometrice și magnetochimice au dovedit că instabilitatea sistemelor coloidale sub acțiunea floculanților este rezultatul unei interacțiuni fizice și al unei interacțiuni chimice [4].

Utilizarea unor factori de accelerare a procesului de floculare și sedimentare a dus la completarea mecanismului prin așa numita „acțiune mecano-chimică", atribuită floculanților polielectrolitici care au în molecula lor grupări ionogene. Pe de altă parte acceleratorii de floculare fiind produși macromoleculari, pot favoriza în mod mecanic aglomerarea particolelor coloidale [4] ... [6].

În acest scop, încă din 1937, B a y l i s folosește drept accelerator de limpezire cu floculanți, acidul silicic activ, obținut prin reacția silicatului de sodiu cu acidul sulfuric sau cu un alt acid mineral.

Experiențele au dovedit [7] că prezența silicei active, ca auxiliar de floculare, mărește viteza de reacție, crește dimensiunile și densitatea flocoanelor, deci viteza de sedimentare și gradul de limpezire al apei astfel tratate.

Dintre acceleratorii de floculare se folosesc recent:

a) polielectroliți anionici, încărcați electronegativ, ca spre exemplu, poliacrilamida;

b) polielectroliți cationici, încărcați electropozitiv, ca spre exemplu, bromura de butil-polivinil-piridina;

c) poliamfoliți, produși macromoleculari naturali de tipul polizaharidic [9].

Utilizarea floculanților la tratarea apelor este în prezent totuși limitată pentru că atît floculanții ca atare cît și acceleratorii de floculare sînt scumpi, influențînd deci considerabil prețul de cost al epurării apei. Reactivii respectivi se produc și în cantități limitate, neputîndu-se asigura utilizarea lor decît în cazurile strict necesare. Pentru epurarea cantităților imense de apă potabilă, industrială și ape reziduale nu se pot asigura cantități necesare din reactivii clasici de floculare. Se adaugă la acestea și cauze legate de eficiența tehnică a tratării cu floculanții clasici. Sulfatul de aluminiu, spre exemplu, este eficient numai la temperaturi peste + 15°C și la un pH al apei de circa 7,5.

În consecință, folosirea sulfatului de aluminiu în țara noastră este limitată, printre altele, și din cauză că în Republica Socialistă România apele de suprafață au peste 5 luni dintr-un an temperaturi sub + 15°C. Sulfatul feros poate flocula, în mod eficient, numai după oxidarea sa la sulfat feric; în caz contrar există pericolul de apariție a unor precipitate post-decantare. Coagulanții polielectrolitici (de tip poliacrilamidă) cu grad ridicat de polimerizare, se produc în cantități reduse și realizează limpezirea apelor numai în condițiile unei agitări intense.

2. Procedeul propus

Pornind de la aceste considerente, inițial la catedra de tehnologie chimică anorganică a Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" din București și ulterior la Institutul de cercetări alimentare din București — Băneasa, s-a urmărit realizarea unor floculanți cu acțiune de limpezire rapidă și eficientă, pornind de la materii prime accesibile în cantități aproape nelimitate și cu preț foarte redus. S-au obținut astfel o serie de floculanți (T.I.) folosind drept materii prime silicați sau alumosilicați naturali și artificiali,

zguri metalurgice, zguri de cărbuni fosili, cenuşe zburătoare de la centralele temoelectrice etc.

Floculanţii T. I. asigură astfel şi o valorificare superioară a zgurilor metalurgice, a cenuşilor zburătoare şi a altor reziduuri industriale, în cea mai mare parte constituind un balast al unităţilor industriale.

Prepararea floculanţilor T.I. se bazează pe reacţia de solubilizare parţială a materialelor mai sus enumerate cu ajutorul unor soluţii diluate de acizi minerali; se obţin astfel soluţii acide de săruri de Al, Fe, Mn etc. şi acid silicic (parte solvit, parte coloidal) care acţionează ca accelerator de floculare.

În tabelul 1 se redă compoziţia unora din zgurile metalurgice folosite la prepararea floculanţilor T. I.

Tabelul 1

Compoziţia zgurilor metalurgice folosite la prepararea floculanţilor T.I.

Provenienţa zgurii	Compoziţia zgurii, [%]					
	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	Al_2O_3	MnO
Uzina „Neferal", Bucureşti	42	25	—	14	12	—
Combinatul chimic metalurgic, Baia Mare	26...35	34...45	—	6,5...12	—	—
Uzina „Progresul", Brăila (acidă)	52...60	16,5...27	—	2...6	—	13...5
Uzina „Progresul", Brăila (bazică)	16...27	17...27	—	25...42	—	14...18
Uzina de maşini grele, Bucureşti	3,4	13,7	7,3	52,4	—	5,3

Prepararea floculanţilor T.I. se poate realiza, în aceleaşi condiţii, prin înlocuirea soluţiilor de acizi minerali, cu ape reziduale acide provenite de la instalaţiile de decapare a metalelor, sau cu diverse ape reziduale industriale cu conţinut de acizi minerali.

Conţinutul în componenţi activi al floculanţilor T.I. obţinuţi din zgura metalurgică de la uzina „Neferal" din Bucureşti şi din cenuşa zburătoare de la centrala termoelectrică din Craiova este redat în tabelul 2.

Tabelul 2

Conţinutul în componenţi activi al floculanţilor T.I.

Componentul	Preparat din zgură „Neferal"	Preparat din cenuşă zburătoare
R_2O_3, [%]	22	9,2
SiO_2, [%]	27	4,04
Raport R_2O_3/SiO_2	0,81	2,25

Datorită compoziţiei lor (floculant plus accelerator de floculare), floculanţii T.I. realizează destabilizarea coloizilor din apă în condiţii foarte extinse, precum şi limpezirea rapidă a apelor respective, fără limitări ale folosinţelor lor, ca în cazul celorlalţi floculanţi.

Se redau mai jos principalele condiţii în care se produce floculare şi caracteristicile flocoanelor formate în cazul tratării apelor de suprafaţă, sau reziduale, cu floculanţi T.I. :

a) timp de reacţie . . . . . 2 min,
b) dimensiunea flocoanelor . . . . . 1 ... 3 mm,
c) timp de sedimentare a flocoanelor . . . . . 15 ... 35 min,
d) domeniu de temperatură pentru floculare . . . temperatura naturală a apei,
e) limpiditatea apei după floculare (conţinutul de suspensii)
e_1) apă de rîu . . . . . .maxim 2 ... 3° SiO_2.
e_2) ape reziduale . . . . . .maxim 10° SiO_2

3. Rezultate obţinute prin folosirea floculanţilor T.I.

În urma numeroaselor experimentări de epurare a apelor cu ajutorul floculanţilor T.I. se poate conchide că acţiunea acestor floculanţi conduce la următoarele performanţe:

a) *Eficienţa fizică* — constînd în reducerea turbidităţii şi a suspensiilor din apa brută (90% ... 99%) conform graficului din fig. 1.

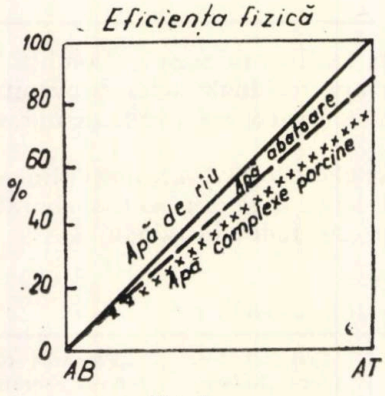


Fig. 1

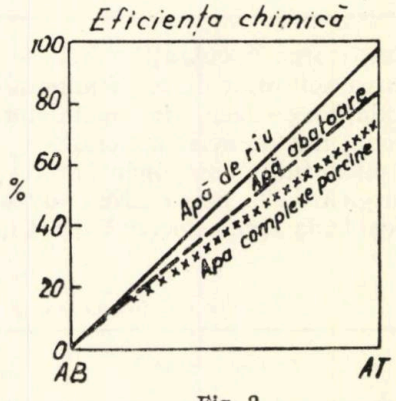


Fig. 2

b) *Eficienţa chimică* — constînd în reducerea concentraţiei de substanţe organice din apa brută (80% ... 95%) conform graficului din fig. 2.

c) *Eficiența bacteriologică* — constînd în reducerea numărului total de germeni, inclusiv a germenilor coliformi (75% ... 95%), conform graficului din fig. 3.

d) *Eficiența de reținere a micropoluanților organici* (fenoli monohidroxilici și detergenți sintetici anioni-activi) între 50% ... 70% (fig. 4).

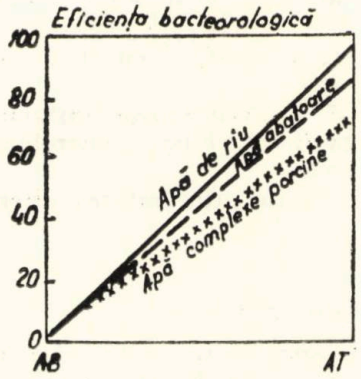


Fig. 3

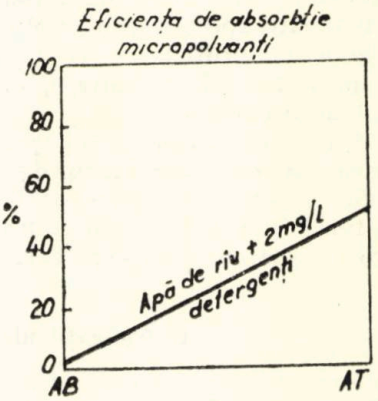


Fig. 4

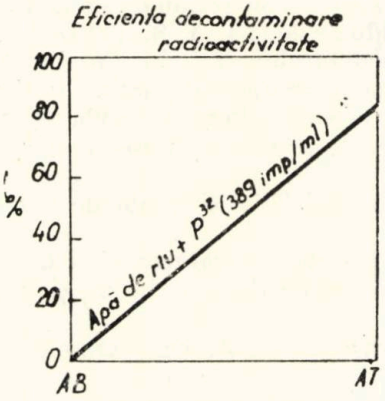


Fig. 5

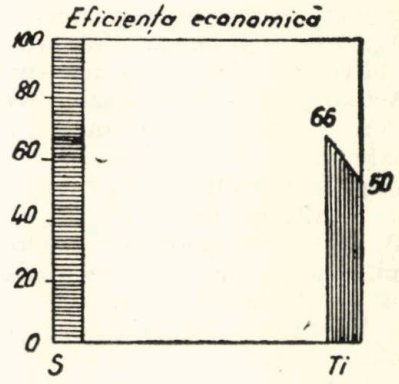


Fig. 6

e) *Eficiența de decontaminare a apelor radioactive*, constînd în reținerea a peste 94% din izotopii radioactivi (fig. 5).

f) *Eficiența economică*, constînd în reducerea costului reactivilor de floculare pînă la 1/4 ... 1/5 din costul reactivilor de floculare obișnuiți (fig. 6).

În fig. 1 ... 6 *AB* reprezintă apa brută, *AT* — apa tratată, *S* — cost tratare/m³ apă cu sulfat de aluminiu sau sulfat feros, *TI* — cost tratare/m³ apă cu floculant T. I.

Eficiența se calculează cu relația:

$$E[\%] = \frac{AB - AT}{AB} .100.$$

Folosirea floculanților T. I. reduce considerabil investițiile legate de:

a) instalații speciale pentru obținerea acidului silicic activ și administrarea sa în apa brută;

b) instalațiile de decantare, ca urmare a scurtării cu 50%...70% a timpului de decantare;

c) dimensionarea la scară mai redusă a eventualelor instalații de epurare biologică, ținînd seama de eficiența fizică, chimică, microbiologică și cea de reținere a micropoluanților organici.

În tabelele 3...6 se redau rezultatele obținute prin tratarea diferitelor categorii de ape cu floculanți T. I.

4. Aplicații ale floculanților T.I.

Pe baza studiilor și cercetărilor în laborator și instalații pilot, floculanții T. I. au fost introduși la alimentarea cu apă din Jiu a fabricii de zahăr Podari—Craiova.

S-a proiectat instalația pentru epurarea apelor reziduale de la abatorul din Salonta, pentru epurarea apelor reziduale de la I. A. S. „30 Decembrie" din București și pentru folosirea floculantului T.I. la Combinatul de stuf—hîrtie și celuloză, Chiscani—Brăila și la complexul porcin din Caracal.

Actualmente se efectuează cercetări pentru aplicarea floculanților T. I. la o serie de instalații de tratare, pentru alimentarea cu apă a unor centre populate urbane.

După caz, tratarea apelor cu floculanții T.I. și lapte de var poate asigura și alte efecte ca:

a) Reducerea durității temporare înainte de tratarea cu schimbători de ioni, deci reducerea necesarului de schimbători de ioni și mărirea ciclului lor de funcționare.

b) Frînarea unor fenomene negative provocate de microorganismele saprofite.

c) Obținerea de nămoluri cu conținut de substanțe organice utilizabile ca îngrășămînt agricol. În cazul apelor reziduale de la abatoare, nămolul rezultat asigură o sporire a recoltelor de tutun, sfeclă și roșii cu 33%...46%. În cazul nămolului rezultat de la epurarea apelor reziduale a complexelor porcine, sporurile respective sînt de circa 30%.

d) Obținerea unor ape epurate perfect filtrabile, utilizabile la irigații sau reciclabile în procesele industriale.

Sînt în curs cercetări privitoare și la alte efecte obținute prin tratarea apelor cu floculanții T.I., referitoare în deosebi la reținerea virusurilor și bacteriofagilor precum și la folosirea acestor floculanți pentru unele teste microbiologice.

Tabelul 3

Tratarea apei de Dunăre cu floculanţi T.I. la Combinatul de celuloză şi hîrtie Chiscani—Brăila (mai 1968—iulie 1968)

Data experienţelor	Apa brută					Consum de reactivi		Apa tratată				
	turbiditate ° SiO_2	duritate totală °	duritate temporară °	consum $KMnO_4$ mg/l	fier mg/l	floculant T.I. ml/l	lapte de var 3% ml/l	turbiditate ° SiO_2	duritate totală °	duritate temporară °	consum $KMnO_4$ mg/l	fier mg/l
4 V 1968	236	8,68	7,0	27,65	—	2	7,5	2	6,72	1,92	7,75	0,15
4 VII 1968	348	8,26	7,28	22,12	0,4	1	7,0	2,5	6,3	2,8	8,5	0,16
5 VII 1968	324	8,34	7,50	22,43	0,55	2	5,5	3,0	8,2	2,8	8,5	0,2

Rezultate similare s-au obţinut şi la tratarea apei de Jiu, în instalaţia industrială care funcţionează din 1968 la fabrica de zahăr Podari—Craiova.

Tabelul 4

Tratarea apei de Dîmboviţa (aval de Bucureşti)

Nr. crt.	Apa brută		Consum de reactivi		Apa tratată		
	pH	consum de $KMnO_4$ mg/l	floculant l/m³	lapte de var 3% l/m³	pH	consum de $KMnO_4$ mg/l	eficienţa %
1	6,5	1 011	4,8	18	7,5	252	75
2	6,5	1 106	4,6	18	7,8	316	71
3	6,7	1 169	5,0	20	7,5	379	74
4	,5	1 422	4,6	18	7,5	316	78
5	6,5	790	4,6	18	7,9	189	80
6	6,2	977	9,6	25	7,0	147	85
7	6,6	695	6,6	22	7,8	189	74

Apa epurată, perfect filtrabilă în sol, poate fi folosită la irigarea terenurilor agricole. Nămolurile rezultînd de la epurarea apei au fost experimentate ca fertilizanţi, realizînd un spor de producţie de circa 30 % la sfeclă, porumb şi tomate.

Tabelul 5

Tratamentul apelor reziduale de la Abatorul-Bucureşti, cu floculanţi T.I., în staţia pilot

Data experienţei	Apa brută		Consum de reactivi		Apa tratată		Eficienţa de epurare		Aspect
	consum de $KMnO_4$ mg/l	CBO_5 mg/l	floculant l/m^3	lapte de var 4% l/m	consum de $KMnO_4$ mg/l	CBO_5 mg/l	consum de $KMnO_4$ mg/l	CBO_5	
8 X 1968	4 297	2 050	9	15	1 010	406	76	80	
9 X 1968	4 424	1 790	11	11	821	406	81	77	
10 X 1968	4 234	2 860	9	17	1 264	870	71	70	
11 X 1968	2 717	1 195	8	13	568	256	79	78	
14 X 1968	3 160	1 240	10	15	948	244	70	80	
15 X 1968	2 800	950	10	16	632	194	77	79	
16 X 1968	3 792	1 860	9	15	485	480	87	74	Perfect limpede şi incoloră
17 X 1968	3 476	1 030	10	15	379	208	88	79	
21 X 1968	2 117	885	7	8	632	286	70	70	
22 X 1968	4 171	1 300	8	9	880	396	79	70	
23 X 1968	3 729	1 500	8	7	518	190	86	87	
24 X 1968	2 370	600	6	7	379	156	84	74	
25 X 1968	3 728	975	6	11	916	317	75	69	
26 X 1968	2 907	640	10	8	347	107	88	83	

Tabelul 6

Tratamentul apelor de la complexe porcine

Apa brută	Tratament cu floculant T.I.		Apa tratată	
consum de $KMnO_4$	floculant	lapte de var	consum de $KMnO_4$	Eficienţa
mg/l	ml/l	5 %	mg/l	%
29 400	20	20	4 740	84
	40	40	2 847	92
	60	60	3 160	89
24 016	45	60	2 780	88
27 808	40	50	3 476	87
13 272	25	100	2 212	83
10 700	40	60	2 844	73

Apele astfel epurate pot fi folosite la irigarea terenurilor agricole.

Nămolurile respective, utilizate ca fertilizante, sporesc producţia de sfeclă, tutun, tomate cu circa 30 %.

În general, epurarea apelor reziduale cu floculanţii T.I. nu necesită şi o epurare consecutivă biologică. În cazul apelor reziduale încărcate cu cantităţi mari de suspensii organice, se recomandă epurarea prealabilă cu un floculant T.I. adecvat, urmată de un tratament biologic pentru diminuarea CBO_5 pînă la limitele acceptate de legislaţia în vigoare.

Primită la 29 I 1970

Institutul de cercetări alimentare,
Secţia ape reziduale,
Bucureşti

BIBLIOGRAFIE

1. Nicolaescu P., *Principii şi rezultate privind tratarea apei cu coagulanţi.* Prima consfătuire pe ţară a lucrătorilor din întreprinderile comunale. Ministerul Gospod. Comunale şi Ind. Locale, Buc., 1956.
2. Кульский Л. А., *Технология обработки воды.* Изд. АН УССР, Киев, 1961.
3. Mursa T. şi colab., *Istoricul alimentării cu apă a Bucureştiului.* ICAB, 1968, (manuscris nepublicat).
4. Black A. P., J. Am. Water Works Ass., 1962, **52**, *4*, p. 492.
5. Matigewick E., J. Phip. Chem., 1961, **65**, p. 826.
6. Ionescu D. T., ş.a., *Ape industriale şi ape reziduale.* Ed. Tehn., Buc., 1964.
7. Merrill O. R., Ind. and Engng. Chem., Aug. 1948, p. 232.
8. Georgescu D., Fazekaş D., Geanta I., Simpozion de protecţia şi epurarea apelor, 17—19 nov. 1965. Rezumatele comunicărilor. Inst. stud. şi cerc. hidrot. Buc., *10*, pp. 1—2.

9. Хожнацкий А., Газ, вода и санит. техн., 1961, **35**, *11*, p. 435.
10. Ionescu D. T., Brevet românesc, OSI, nr. 2 226/41327, 25 XII 1968.
11. Ionescu D. T. ș.a., Ind. alim., 1966.

ON THE INCREASE OF EFFICIENCY OF THE PURIFICATION WATER BY TREATMENT WITH FLOCCULATING AGENTS

(Summary)

Silicates, natural and artificial alumino-silicates, ashes, different kinds of cinder were used as raw products for some new flocculating agents.

A lot of experiments were carried out in order to establish the performances of these products for the water purification.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 66.095.2 ; 539.16

A TRACER STUDY OF THE REACTIVITY OF ALKYL VINYL ETHERS IN CERTAIN RADICAL REACTIONS

BY

J. C. BEVINGTON, M. JOHNSON and D. J. STAMPER

Dedicated to Professor
CRISTOFOR SIMIONESCU

1. Introduction

It is known that many vinyl ethers can be converted to high polymers by ionic processes but not by radical reactions ; there is, however, clear evidence that these monomers are reactive towards free radicals. The situation is quite different from that for certain other monomers, e.g. α-methyl styrene, which polymerize readily by ionic processes but which do not give high polymers under the conditions normally used for radical polymerizations ; in these cases, the effect of ceiling temperature means that polymerization cannot be effected at elevated temperatures. The work described here was undertaken in an attempt to study in detail some of the reactions involving vinyl ethers and free radicals.

2. Theoretical Considerations

The reactivities of many monomers towards the benzoyloxy radical have been compared by methos which involve the use of ^{14}C-benzoyl peroxide as the intitiator of radical polymerization followed by end-group analysis of the resulting polymers [1], [2]. The results of this work are of value in connection with the detailed mechanism of initiation when benzoyl peroxide is used as initiator, and also in connection with the study of factors influencing the reactivities of unsaturated substances towards a reference radical for which polar factors are important.

For unsaturated substances which do not readily undergo homopolymerization by a free radical mechanism, two procedures can be followed [3] in order to gain information about reactivity towards the benzoyloxy radical. In the first method, an unsaturated substance is co-polymerized with a suitable monomer ; end-group analyses are performed on the resulting

co-polymers [4]. In the alternative method, benzoyl peroxide is decomposed in the presence of an unsaturated substance; product analysis is used to evaluate the effects on the production of carbon dioxide during the decomposition of the peroxide [5].

When benzoyl peroxide is decomposed at 60°C in dilute solutions in pure benzene, almost all the bezoyloxy radicals first formed dissociate further to give carbon dioxide

$$(1) \qquad C_6H_5COO. \xrightarrow{k_1} C_6H_5. + CO_2$$

When monomer is present, the yield of carbon doxide is depressed because of the reaction

$$(2) \qquad C_6H_5COO. + M \xrightarrow{k_2} C_6H_5COOM.$$

There is another initiation process viz.

$$(3) \qquad C_6H_5. + M \longrightarrow C_6H_5M.$$

At reasonable concentrations of monomer, all the phenyl radicals produced in (1) are consumed in (3). Consequently:

$$(4) \qquad \frac{\text{rate of introduction of benzoyloxy end groups in polymer}}{\text{rate of introduction of phenyl end-groups in polymer}} = \frac{k_2 bm}{k_1 b},$$

where: b — stationary concentration of benzoyloxy radicals in the system, m — concentration of monomer.

If the system contains two monomers, two reactions of the type (2) must be considered; then, if the conversion is low enough for the concentrations of monomers not to change significantly

$$(5) \qquad \frac{\text{no. of benzoyloxy end-groups}}{\text{no. of phenyl end-groups}} = \frac{k_2 m + k_2' m'}{k_1}.$$

The ratio of the two types of end-group can be determined experimentally by tracer techniques so that, from suitable experiments, the ratios k_2/k_1 and k_2'/k_1 can be found; the relative values of k_2 and k_2' can thus be calculated to indicate the relative reactivities of the monomers towards the benzoyloxy radical.

Consider the decomposition of the peroxide in benzene containing a single scavenger which does not affect the rate of dissappearance of benzoyl peroxide and the rate of production of benzoyloxy radicals. The rate of (1) can be found by direct determination of the resulting carbon dioxide. The rate of (2) can be expressed as the difference between the rates of production of carbon dioxide in the absence and in the presence of scavenger, i. e.

$$(6) \quad k_2 mb = \left\{\begin{matrix}\text{rate of production of } CO_2 \\ \text{in absence of scavenger}\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}\text{rate of production of } CO_2 \\ \text{in presence of scavenger}\end{matrix}\right\}.$$

If the concentration of scavenger does not change appreciably during the course of an experiment

$$(7) \quad \frac{w^*}{w} = 1 + \frac{k_2 m}{k_1} \quad \text{or} \quad \frac{(w^*/w) - 1}{m} = \frac{k_2}{k_1},$$

where: w^* — weight of carbon dioxide produced in pure benzene, w — weight of carbon dioxide produced in an experiment identical except for the presence of the scavenger, m — concentration of scavenger.

Again, it is possible to evaluate k_2/k_1 and thus to find relative values of k_2 for various scavengers.

Preliminary experiments, involving benzoyl peroxide as initiator for the co-polymerization of methyl methacrylate with *n*-butyl vinyl ether and application of equation (5), indicated that the latter monomer is highly reactive towards the benzoyloxy radical. A more detailed study was then undertaken for ethyl vinyl ether, *n*-butyl vinyl ether and 2-butoxyethyl vinyl ether. At various stages during the decomposition of benzoyl peroxide (labelled with ^{14}C at the carboxy sites), carbon dioxide was determined by isotope dilution analysis; the intention was then to apply equation (7) and to compare values of k_2 for the various vinyl ethers. It was necessary to perform various checks on the validity of the assumptions made in the derivation of equation (7) viz. that the scavenger did not affect the rate of disappearance of benzoyl peroxide and the rate of production of benzoyloxy radicals and the all the benzoyloxy radicals engaged in either reaction (1) or reaction (2). The rate of consumption of the peroxide can be monitored by examination of the variation with time of the yield of carbon dioxide. One check on the fate of benzoyloxy radicals involves determination of yields of benzoic acid formed by the general process

$$(8) \quad C_6H_5COO. + XH \longrightarrow C_6H_5COOH.$$

3. Experimental

Procedures described previously [5], [6] were used with only minor modifications. The vinyl ethers were purified by the method of Schildknecht et al. [7]. Very dilute solutions of ^{14}C-benzoyl peroxide in benzene containing various amounts of vinyl ether were kept at 60°C for various periods. Isotope dilution analyses were performed for carbon dioxide and benzoic acid. In one experiment, after virtually complete decomposition of the peroxide, the reaction mixture was diluted to 25 ml with benzene, mixed with a solution of sodium hydroxide (1 g) in methanol (7 ml) and refluxed for 3 hours; isotope diluation analysis for benzoic acid was then performed.

4. Results and Discussion

The presence of a vinyl ether decreased the amount of carbon dioxide produced from an intial weight of benzoyl peroxide of 1 mg kept in benzene solution at 60°C for 96 hours (s. Fig. 1 and Table 1); the corresponding yields of benzoic acid were increased slightly. Study of the variation of the yield of carbon dioxide with time showed that the vinyl ethers, even at low concentrations, accelerated the decomposition of the peroxide; first

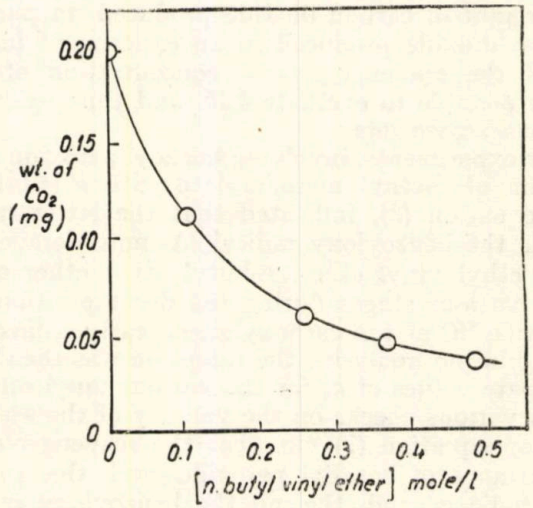


Fig. 1. — Effect of *n*-butyl vinyl ether on the weight of carbon dioxide formed from benzoyl peroxide (1.00 mg) in benzene (2 ml) during 96 hours at 60°C.

Table 1

Effects of Vinyl Ethers upon Production of Carbon Dioxide and Benzoic Acid during Decomposition of Benzoyl Peroxide (initially 1.00 mg.) *in Benzene at 60°C during 96 hours*

Vinyl ether	Benzoic acid mg	Carbon dioxide mg
None	0.0758, 0.0762	0.2022, 0.2040
	0.0754, 0,0602	0.2022, 0.1996
0. 05*M* (BEVE)	0.0900	0.1508
0. 10*M* (BEVE)	0.1060	0.1198
0.075*M* (EVE)	0,0670	0.1354
0. 10*M* (EVE)	0.0878	0.1258

BEVE—2-butoxyethyl vinyl ether, EVE—ethyl vinyl ether.

order kinetics were obeyed (s. Fig. 2). Results are summarized in Table 2. These findings are similar to those of B a g d a s a r y a n and M i l y u t i n s k a y a [8] who worked with much higher concentrations of reactants.

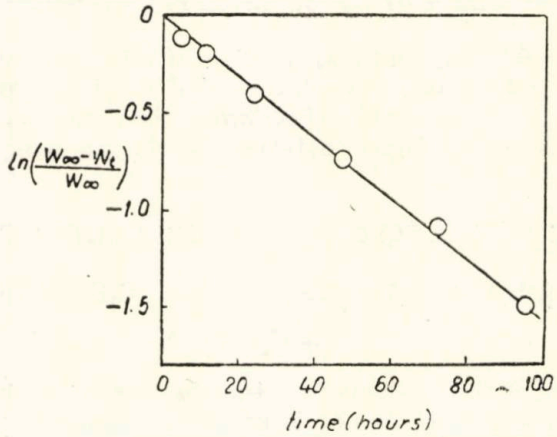


Fig. 2. — First order plot for decomposition at 60°C of benzoyl peroxide in benzene containing ethyl vinyl ether at 0.10 mole l^{-1}; w_∞ — wt. of CO_2 at complete decomposition, w_t — wt. of CO_2 at time t.

Table 2

Effects of Vinyl Ethers upon Pate of Decomposition of Benzoyl Peroxide in Benzene at 60°C

Vinyl ether mole/l	Benzoyl peroxide mole/l	k_d sec^{-1}	$t_{1/2}$ hours
—	2.07×10^{-3}	2.56×10^{-6}	75.5
BVE; 0.105	1.05×10^{-3}	4.72×10^{-6}	40.8
BVE; 0.482	2.07×10^{-3}	23.1×10^{-6}	8.32
EVE; 0.100	1.05×10^{-3}	4.58×10^{-6}	42.0
BEVE; 0.100	1.05×10^{-3}	5.67×10^{-6}	34.0

EVE—ethyl vinyl ether, BVE—*n*-butyl vinyl ether, BEVE—2-butoxyethyl vinyl ether

A reaction mixture, containing intially ^{14}C-benzoyl peroxide (100 mg) and *n*-butyl vinyl ether (97 mg) was kept at 60°C for 96 hours (nearly 12 half-lives); the yields of benzoic acid and carbon dioxide were 0.01 and 0.04 mg respectively. In a parallel experiment, the final mixture was hydrolyzed as described previously; after this treatment, isotope dilution analysis indicated the presence of 0.88 mg of benzoic acid. These results show that

the final products included materials which could be hydrolyzed to give 0.87 mg of benzoic acid. The „free" benzoic acid in this system, the benzoic acid liberated by hydrolysis and the carbon dioxide together correspond to 0.99 mg of benzoyloxy radicals so that virtually all these radicals are accounted for and about 0.07 mg of phenyl radicals must have been formed in the system.

It is known [9], [10] that dialkyl ethers markedly accelerate the decomposition of benzoyl peroxide in solution and theat it is possible to devise reaction schemes corresponding to first order disappearance of the peroxide. Product analysis provided good evidence for the following reaction scheme for diethyl ether

$$(9) \qquad C_6H_5COO. + (C_2H_5)_2O \longrightarrow C_6H_5COOH + C_2H_5OCH(CH_3).$$

$$(10) \qquad C_2H_5OCH(CH_3). + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow C_2H_5OCH(CH_3)OCOC_6H_5 + C_6H_5COO.$$

The weights of the products found in the present work for decomposition in *n*-butyl vinyl ether do not satisfy this scheme; thus, after 96 hours at 60 °C, the weight of free benzoic acid was only about 1% of the weight of benzoic acid generated by alkaline hydrolysis of the reaction mixture. It appears that, for this vinyl ether, the chain decomposition of the peroxide can be represented as

$$(11) \qquad C_6H_5COO. + CH_2 = CHOR \longrightarrow C_6H_5COOCH_2CH(OR).$$

$$(12) \qquad C_6H_5COOCH_2CH(OR). + (C_6H_5COO)_2 \longrightarrow C_6H_5COOCH_2CH(OR)OCOC_6H_5 + C_6H_5COO.$$

Addition reactions such as

$$(13) \qquad C_6H_5COOCH_2CH(OR). + CH_2 = CHOR \longrightarrow C_6H_5COOCH_2CH(OR)CH_2CH(OR).$$

may intervene between reactions (11) and (12).

Equation (7) seemed to be obeyed (s. Fig. 3) but it cannot properly be applied to this system; reaction (12) results in the consumption of benzoyloxy radicals by a process other than addition to monomer but apparent values of k_2/k_1 were calculated for various concentrations of vinyl ether. A true value of k_2/k_1 may be obtained by extrapolation to zero concentration of the ether. Fig. 4 shows that for the three vinyl ethers the value of k_2/k_1 at 60 °C is roughly 4 $mole^{-1}\ l^{+1}$; the corresponding values for styrene and methyl methacrylate are 2.5 and 0.3 $mole^{-1}\ l^{+1}$ respectively suggesting that the vinyl ethers are rather reactive in the addition process (2). The values of *e* for the vinyl ethers have been given [11], [12] as −1.0

or less; it has been shown previously [13] that, for reaction (2), the reactivities of monomers increase as the e-value becomes more negative and so a high values of k_2 is to be expected in these systems.

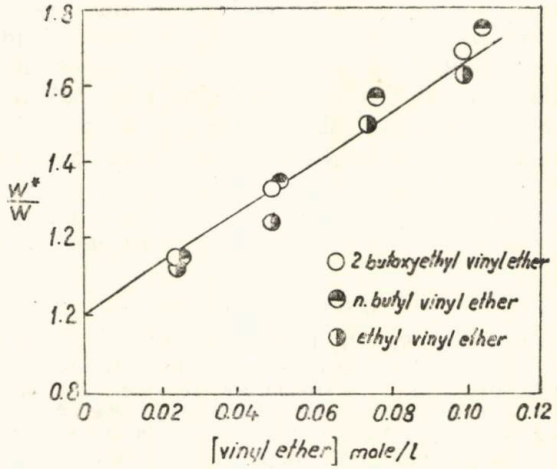


Fig. 3. — Test of equation (7) for decomposition of benzoyl peroxide at 60°C during 96 hours in the presence of vinyl ethers; w^* — wt. of CO_2 produced in pure benzene, w — wt. of CO_2 produced in presence of vinyl ether.

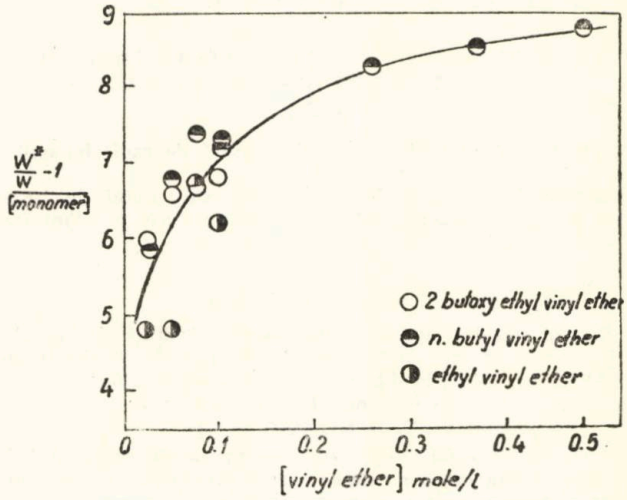


Fig. 4. — Dependence of apparent value of k_2/k_1 (mole^{-1} l^{+1}) upon concentration of vinyl ether.

The results presented here indicate that benzoyl peroxide would be effective for initiating the radical polymerization of vinyl ethers but the very ready occurrence of transfer to initiator (corresponding to induced decomposition of that substance) prevents the formation of high polymer. It has been shown, for example by end-group analysis [14] that transfer to initiator is very infrequent for styrene or methyl methacrylate with benzoyl peroxide; it is even rarer for these monomers with azoisobutyronitrile. Further studies are now being undertaken for vinyl ethers with other sources of free radicals including the azonitrile.

This work was made possible by generous support from Metal Containers Ltd. van Leer (U. K.) Ltd.

Received the 14 II 1970

The University, Lancaster,
Department of Chemistry. England

REFERENCES

1. Bevington, Makromol. Chemie, 1959, *34*, S. 152.
2. Bevington, *Radical Polymerization*. Academic Press, London & New York, 1961, p. 41.
3. Bevington & Johnson, Makromol. Chemie, 1967, *102*, S. 73.
4. Bevington & Johnson, European Polymer J., 1966, **2**, p. 185.
5. Bevington & Brooks, Makromol. Chemie, 1958, *28*, S. 173.
6. Barson & Bevington, Tetrahedron, 1958, **4**, p. 147.
7. Schildknecht et al., Ind. Eng. Chem., 1947, **39**, p. 180.
8. Багдасарян, Миллютинская, ЖФХ, 1953, **27**, стр. 420.
9. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, p. 500.
10. Bartlett & Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, p. 2299.
11. Price & Schwan, J. Polymer Sci., 1955, **16**, p. 577.
12. Young, J. Polymer Sci., 1961, **54**, p. 411.
13. Bevington, Harris & Johnson, European Polymer J., 1965, **1**, p. 235.
14. Bevington & Lewis, Polymer, 1960, **1**, p. 1.

STUDIUL CU TRASORI PRIVIND REACTIVITATEA ETERILOR VINIL-ALCHILICI ÎN UNELE REACȚII RADICALICE

(Rezumat)

S-a studiat reactivitatea eterilor vinilalchilici față de radicalul oxibenzoic cu ajutorul izotopului marcat C^{14}.

Eterii vinilalchilici accelerează descompunerea peroxidului de benzoil.

S-a constatat că descompunerea indusă are loc prin reacții înlănțuite, similar oarecum cu descompunerea peroxidului în eter etilic.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Efectul eterului vinil *n*-butilic asupra cantității de bioxid de carbon format din peroxid de benzoil (1,00 mg) în benzen (2 ml) timp de 96 ore la 60°C.

Fig. 2. — Curba de ordinul întîi pentru descompunerea la 60°C a peroxidului de benzoil într-o soluție de eter vinil etilic 0,10 mol l^{-1} în benzen; w — greutatea CO_2 la descompunere completă, w_t — greutatea CO_2 la timpul t.

Fig. 3. — Aplicarea ecuației (7) pentru descompunerea peroxidului de benzoil la 60°C, timp de 96 ore, în prezența eterilor vinilici; w — greutatea CO_2 apărut în benzen pur, w — greutatea CO_2 apărut în prezența eterilor vinilici.

Fig. 4. — Dependența valorii aparente a raportului k_2/k_1 (în $mol^{-1}\,l^{+1}$) în funcție de concentrația eterilor vinilici.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 66.095.2

DIE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON VINYLMONOMEREN DURCH VERSCHIEDENE AZIDE

VON

KIICHI TAKEMOTO, YOSHIKAZU MAKI, TOSHIHARU MATSUMIYA, ROKURO FUJITA und MINORU IMOTO

Zum 50. Jubiläum von Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU gewidmet

Die Polymerisation von Acrylnitril durch α- sowie β-Naphthylsulfonylazide und Triphenylmethylazid wurde in Benzollösung im Temperaturbereich von 110° bis 150°C untersucht. Es ergab sich, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel der Ausgangskonzentration der beiden Azide, während die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Monomerenkonzentration anders als bei der durch Arylsulfonylazide initiierten Polymerisation war. Die Auslösung der Polymerisation durch die hier in Frage kommenden Azide unter Einwirkung von Licht wurde auch bei 30°C versucht.

1. Vorwort

In vorigen Arbeiten haben wir die Zersetzung von verschiedenen *p*-substituierten Arylsulfonylaziden und die dadurch initiierte Vinylpolymerisation berichtet [1], [2]. Es wurde dabei geschlossen, dass die in Frage kommende Polymerisation durch das Arylsulfonylimidogen ausgelöst wird. In dieser Mitteilung sollen weiter die Ergebnisse der Polymerisationsversuche durch andere organische Azide beschrieben werden.

2. Experimenteller Teil

a) *Darstellung von Naphthylsulfonylaziden.* Zur Darstellung der α- sowie β-Naphthylsulfonylazide wurden wie bei den Arylsulfonylaziden ausgehend von naphthylsulfonsaurem Natrium die entsprechenden Sulfonylchloride mit Natriumazid zur Reaktion gebracht [3], [4]:

Schmp. (Lit.):

α-Naphthylsulfonylazid ... 53°C (53°C) aus Äthanol,

β-Naphthylsulfonylazid ... 44,2° ... 45°C (45°C) aus Benzol.

Beide Naphthylsulfonylazide zeigten die IR-Spektren der Azidgruppe im Bereich von 2 160 bis 2 120 cm^{-1}.

b) *Darstellung von Triphenylmethylazid.* Das durch eine Grignard-Reaktion hergestellte Triphenylcarbinol [5] wurde auch mit Natriumazid zur Reaktion gebracht [6]. Das Azid wurde aus *n*-Hexan wiederholt umkristallisiert. Schmp. 65,0° ... 66,0°C (Lit. 64° ... 65°C). Es zeigte die IR-Spektren der Azidgruppe bei 2 416 cm^{-1} (schwach), und 2 150 cm^{-1} (stark).

c) *Darstellung von anderen Aziden.* Äthylformylazid [7] und Cyclohexylazid [8] wurden wie bei den oben beschriebenen Aziden je aus Äthylformylchlorid, und Cyclohexylbromid durch die Umsetzung mit Natriumazid hergestellt. Phenylazid wurde nach der Beschreibung von Org. Syntheses aus Phenylhydrazin gewonnen [9]:

Sp.: Äthylformylazid ... 23° ... 24°C/5 mm Hg,
Cyclohexylazid ... 20,0°... 21,0°C/0,15 ... 0,20 mm Hg,
Phenylazid ... 34,5°...34,7°C/4 mg Hg.

Diese drei Azide zeigten die entsprechenden IR-Spektren der Azidgruppe.

Alle Vinylmonomeren wurden nach üblichen Methoden gereinigt und kurz vor der Polymerisation unter einem Reinstickstoffstrom erneut destilliert.

d) *Ausführung der Polymerisation.* Die Polymerisation wurde in abgeschmolzenen Ampullen in Benzollösung unter Ausschluss von Sauerstoff in Anwesenheit von geeigneter Menge der Azide ausgeführt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Polymere durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Methanol ausgefällt und der Umsatz gravimetrisch bestimmt. Die Photopolymerisation wurde in einem Thermostat unter Bestrahlung aus einer Hochdruck-Quecksilberlampe von Matsuda SHL Typus durchgeführt.

Die rein thermische Polymerisation von Acrylnitril konnte in Abwesenheit von Initiator vernachlässigt werden, da hier der Umsatz bei 135°C nach 8 Stunden unter 0,1% liegt.

Tabelle 1

Die Werte von K und α für Polymerisate

Polymere	$K \cdot 10^4$	α	Lösungsmittel	Literatur
Acrylnitril	2,43	0,75	DMF*)	[10]
Styrol	2,7	0,66	Benzol	[11]
MMA	0,74	0,76	Benzol	[12]
Vinylchlorid	1,63	0,766	THF**)	[13]

*) Dimethylformamid,
**) Tetrahydrofuran.

e) *Bestimmung der Viskositätszahlen.* Die Bestimmung der Grenzviskosität $[\eta]$ wurde im Ubbelohdeschen Viskosimeter bei 25°C vorgenommen. Aus diesen Werten wurde der Polymerisationsgrad nach der Gleichung

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

berechnet, wobei M das Molekulargewicht der Polymerisate ausdrückt. Tabelle 1 zeigt die dabei verwendeten Werte von K und α.

3. Ergebnisse und Diskussion

a) *Polymerisation von Acrylnitril durch Naphthylsulfonylazide.* Die Polymerisation wurde zunächst mit konstantem Zusatz von Acrylnitril und α- bzw. β-Naphthylsulfonylazid im Temperaturbereich zwischen 110° und 150°C durchgeführt. In Abb. 1 ist ein Beispiel von Zeit—Umsatz-Kurven bei der Polymerisation durch α-Naphthylsulfonylazid dargestellt. Die Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeiten gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur ergab lineare Beziehungen (Abb. 2),

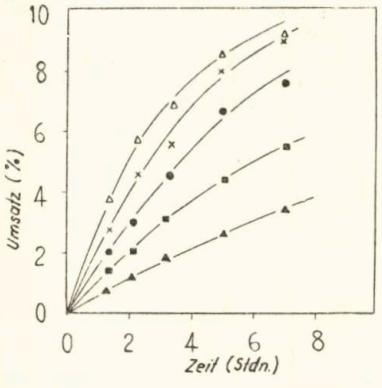


Abb. 1. — Polymerisation von Acrylnitril mit α-Naphthylsulfonylazid als Initiator in benzolischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen: $[AN] = 7{,}60$ Mol/l, $[I] = 5.10^{-2}$ Mol/l; ▲ 110°C, ■ 420°C, ● 130°C, × 140°C Δ 150°C.

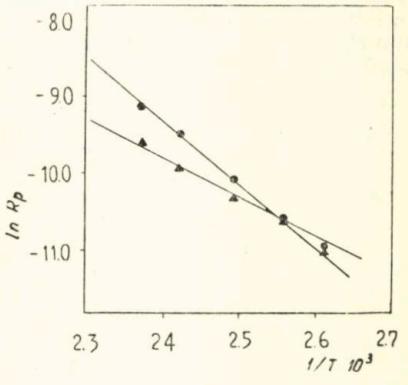


Abb. 2. — Arrheniussche Beziehung für die Polymerisation von Acrylnitril mit α- sowie β-Naphthylsulfonylaziden in benzolischer Lösung; ● α-Naphthylsulfonylazid, ▲ β-Naphthylsulfonylazid.

woraus die Bruttoaktivierungsenergie der Polymerisation wie folgt abgeschätzt wurde:

Bei der durch α-Naphthylsulfonylazid initiierten Polymerisation — 16,6 Kcal/Mol.

Bei der durch β-Naphthylsulfonylazid initiierten Polymerisation — 9,8 Kcal/Mol.

Die Polymerisation wurde weiter mit verschiedener Menge der Initiatoren bei 140°C vorgenommen. In diesem Fall besteht im gemessenen Bereich eine lineare Beziehung zwischen Polymerisationsgeschwindigkeit und Quadratwurzel aus der Initiatorkonzentration, wie dies auch bei ande-

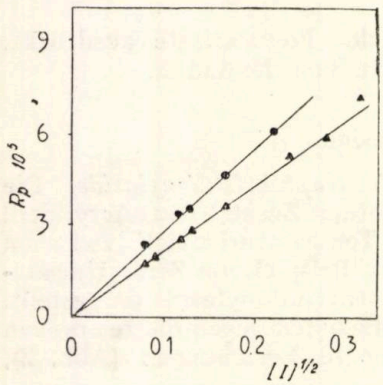


Abb. 3. — Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration : ● mit α-Naphthylsulfonylazid, ▲ mit β-Naphthylsulfonylazid.

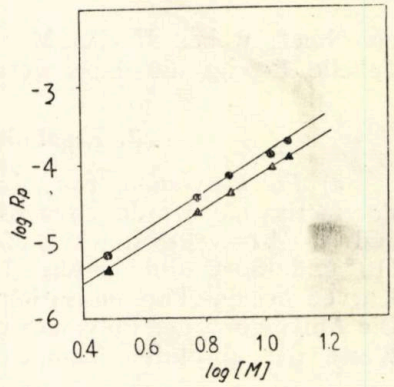


Abb. 4. — Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerenkonzentration : ● mit α-Naphthylsulfanylazid, ▲ mit β-Naphtylsulfonylazid.

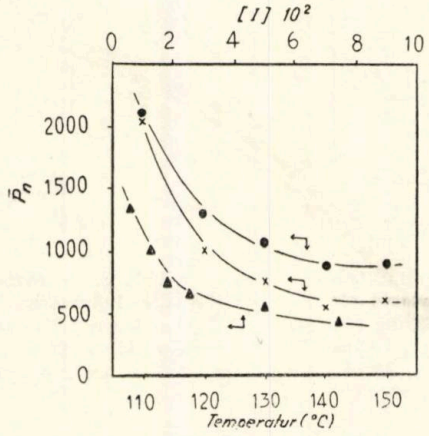


Abb. 5. — Polymerisationsgrad des Polyacrylnitrils bei der Polymerisation durch Naphthylsulfonylazide : ● α-Naphthylsulfonylazid, ×, ▲ β- Naphthylsulfonylazid.

ren radikalischen Initiatoren meist der Fall ist (Abb. 3). Bei der Durchführung der Polymerisationen mit verschiedener Monomerenmenge auch bei 140°C findet man aber die Beziehungen von Polymerisationsgeschwin-

digkeit auf Monomerenkonzentration nicht von erster Ordnung, sondern von noch höherer Ordnung (Abb. 4).

Aus den hier ermittelten Ergebnissen wurde die folgende Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit gewonnen.

$$R_p = k\,[M]^{5/2}\,[I]^{1/2}$$

mit α: $k = 1{,}82 \cdot 10^{-6}$; β: $k = 1.39 \cdot 10^{-6}$, (140 °C).

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Monomerenkonzentration mit höherer Ordnung war ganz anders als bei der durch Arylsulfonylazid initiierten Polymerisation. Vielleicht komme die Teilnahme der Monomeren beim hier beschriebenen Fall in Frage, wesentlich soll darüber aber noch durchforscht werden.

Der Polymerisationsgrad des gebildeten Polyacrylnitrils wurde viscosimetrisch bestimmt. Die Werte sind in Abb. 5 graphisch zusammengestellt.

b) *Polymerisation von Acrylnitril durch Triphenylmethylazid.* Die Polymerisation wurde dann durch Triphenylmethylazid auch im Temperaturbereich zwischen 110° und 150 °C in Benzol durchgeführt. Abb. 6 zeigt die Zeit—Umsatz-Kurven dafür. Es ergab sich, dass dieser Azid Acrylnitril unter gleichen Bedingungen viel leichter als Aryl- sowie Naphthylsulfonylazid polymerisieren vermag.

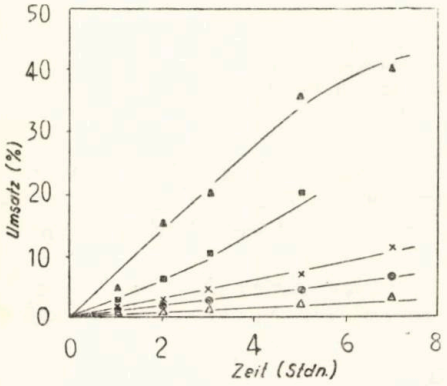


Abb. 6. — Polymerisation von Acrylnitril mit Triphenylmethylazid als Initiator in benzolischer Lösung: $[AN] = 7{,}60$ Mol/l, $[I] = 5.10^{-3}$ Mol/l; Δ 110°C, ● 120°C, × 130°C, ■ 140°C, ▲ 150°C.

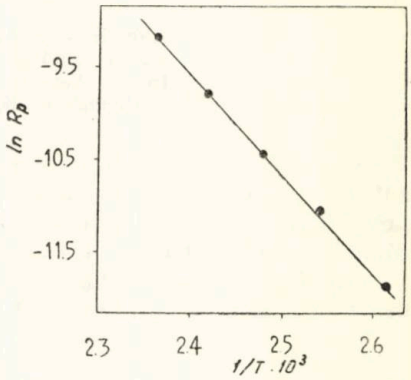


Abb. 7. — Arrheniussche Beziehung für die Polymerisation von Acrylnitril mit Triphenylmethylazid in benzolischer Lösung.

Die Bruttoaktivierungsenergie wurde aus der linearen Arrhenius-Beziehung (Abb. 7) als 20,2 Kcal/Mol abgeschätzt. Ferner wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit der Polymerisation proportional der Quadratwurzel der Ausgangskonzentration des Triphenylmethylazids war,

und die Beziehung der Geschwindigkeit auf Monomerenkonzentration wie bei den Fällen der Naphthylsulfonylazide als 5/2-ter Ordnung gefunden wurde (Abb. 8).

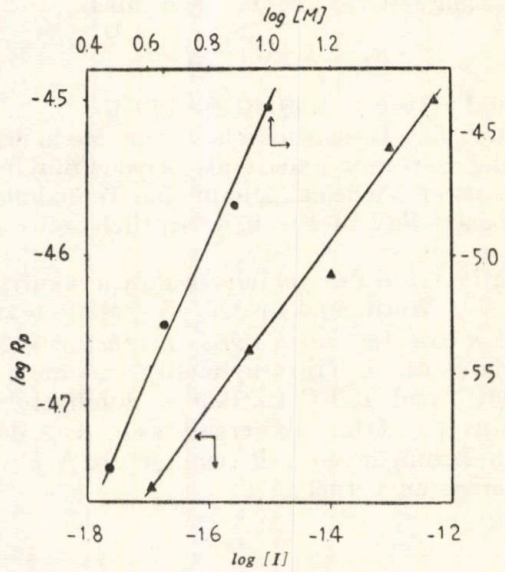


Abb. 8. — Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomeren- sowie Initiatorkonzentration in der mit Triphenylmethylazid initiierten Acrylnitrilpolymerisation.

c) *Polymerisation von Acrylnitril durch andere Azide.* Die Polymerisation wurde ausserdem durch Äthylformylazid, Phenylazid und Cyclohexylazid versucht. Die Umsätze schreiten im höchsten Fall doch nicht über 1% bei 150°C in 8 Stunden.

d) *Photopolymerisation von Vinylmonomeren durch Naphthylsulfonylazide.* Es erschien interessant zu erforschen, ob Naphthylsulfonylazide

Tabelle 2

Polymerisationsgrad ($\overline{P}_n$) *des Polyacrylnitrils bei der Photopolymerisation durch α- sowie β-Naphthylsulfonylazide*

Polymere	Bei der Auslösung durch	
	α-Naphthylsulfonylazid	β-Naphthylsulfonylazid
Acrylnitril	3 000	3 700
Methylmethacrylat	100	100
Vinylchlorid	400	360
Styrol	200	200

wie Arylsulfonylazide photolytisch zu den Triplett-Imidogendiradikalen zersetzen und die Polymerisation von Vinylmonomeren auslösen vermögen. Die Polymerisation wurde in Gegenwart von katalytischer Menge der Naphthylsulfonylazide bei 30 °C in Benzollösung, unter Bestrahlung aus einer Hochdruck-Quecksilberlampe durchgeführt. Abb. 9 zeigt ein Beispiel der ermittelten Zeit—Umsatz-Kurven bei der Polymerisation in Gegenwart von β-Naphthylsulfonylazid. Tabelle 2 zeigt die Werte vom Polymerisationsgrad der erhaltenen Polymeren. Es wurde wie bei den Arylsulfonylaziden bestätigt, dass das durch Einwirkung von Licht aus den Naphthylsulfonylaziden erzeugte Imidogen zur Polymerisationsauslösung von einigen üblichen Vinylmonomeren fähig sei.

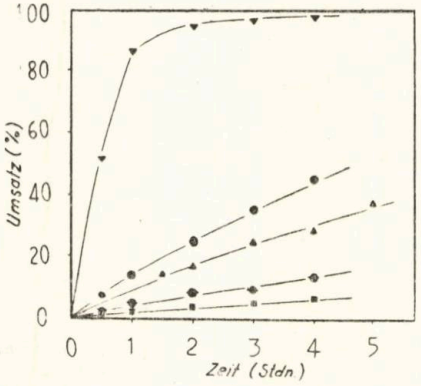


Abb. 9. — Photopolymerisation von Vinylmonomeren durch β-Naphtylsulfonylazid in benzolischer Lösung. ▼ Methacrylsäure, ● Acrylnitril, ▲ Methylmethacrylat, -●- Vinylchlorid, ■ Styrol.

e) *Photopolymerisation von Vinylmonomeren durch andere Azide.* Es wurde gefunden, dass die Photopolymerisation in Gegenwart von Äthylformylazid, Phenylazid und Triphenylmethylazid bei 30 °C nicht ausgelöst werden konnte. In Falle der Photopolymerisation in Gegenwart von Cyclohexylazid erlangte der Umsatz nach 11 Stunden nur ungefähr 3%.

Eingegangen am 9.III 1970

Technische Fakultät der Städtischen Universität, Osaka, Japan

LITERATURVERZEICHNIS

1. Imoto M., Takemoto K., Fujita R., Makromolekulare Chem., 1967, *100*, S. 249.
2. Takemoto K., Fujita R., Imoto M., Makromolekulare Chem., 1968, *112*, S. 116.

3. Curtius T., J. prakt. Chem., 1930, *125*, S. 303; Chem. Abstr., 1930, **24**, p. 3229.
4. Badger G. M., Whittle C. P., Austral. J. Chem., 1963, **16**, p. 443.
5. Bachmann W. E., Hetzner H. P., Org. Synthesis Coll., 1955, **3**, S. 839.
6. Saunders W. H., Ware J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, p. 3328.
7. Foster M. O., Fierz H. E., J. Chem. Soc., 1908, **93**, p. 72.
8. Smith P. A. S., Brown B. B., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 2438.
9. Lindsay R. O., Allen C. F. H., Org. Synthesis Coll., 1955, **3**, p. 710.
10. Cleland R. L., Stockmayer W. H., J. Polymer Sci., 1955, **17**, p. 473.
11. Pepper D. C., J. Polymer Sci., 1951, **7**, p. 347.
12. Baxendale J. H., Bywater S., Evans M. G., J. Polymer Sci., 1946, **1**, p. 237.
13. Freeman M., Manning P. P., J. Polymer Sci., 1964, **A2**, p. 2017.

POLIMERIZAREA RADICALĂ A MONOMERILOR VINILICI CU DIFERITE AZIDE

(Rezumat)

S-a studiat polimerizarea acrilonitrilului cu α- și β-naftil-sulfonilazide ca și cu trifenilmetilazida în soluție de benzen la temperaturi cuprinse între 110°...150°C.

Autorii au stabilit că viteza de polimerizare este proporțională cu concentrația azidelor la puterea 1/2. S-a urmărit, de asemenea, și fotopolimerizarea unor monomeri vinilici în prezența azidelor la 30°C.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Polimerizarea acrilonitrilului cu α-naftil-sulfonil-azida, ca inițiator, în soluție de benzen la diferite temperaturi: [AN] = 7,60 mol/l, $[I] = 5 \times 10^{-2}$ mol/l; ▲ 110°C, ■ 120°C, ● 130°C, × 140°C, Δ 150°C.

Fig. 2. — Diagrama Arrhenius pentru polimerizarea acrilonitrilului cu α- și β-naftil-sulfonil-azida în soluție de benzen: ● α-naftil-sulfonilazida, ▲ β-naftil-sulfonil-azida.

Fig. 3. — Variația vitezei de polimerizare în funcție de concentrația inițiatorului: ● cu α-naftil-sulfonil-azida, Δ cu β-naftil-sulfonil-azida.

Fig. 4. — Variația vitezei de polimerizare în funcție de concentrația monomerului: ● cu α-naftil-sulfonil-azida, ▲ cu β-naftil-sulfonil-azida.

Fig. 5. — Variația gradului de polimerizare a PAN obținut în prezența naftil-sulfonazidelor în funcție de condițiile de polimerizare: ● α-naftil-sulfonil-azida, ×, ▲ β-naftil-sulfonil azida.

Fig. 6. — Polimerizarea acrilonitrilului cu trifenilmetilazidă în soluție de benzen: [AN] = 7,60 mol/l, $[I] = 5 \times 10^{-2}$ mol/l; Δ 110°C, ● 120°C, × 130°C, ■ 140°C, ▲ 150°C.

Fig. 7. — Diagrama Arrhenius pentru polimerizarea acrilonitrilului cu trifenilmetilazidă în soluție de benzen.

Fig. 8. — Variația vitezei de polimerizare cu concentrația monomerului și inițiatorului în cazul polimerizării acrilonitrilului cu trifenilmetilazida.

Fig. 9. — Fotopolimerizarea monomerilor vinilici în soluție benzenică cu β-naftil-sulfoniazidă: ▼ acid metacrilic, ● acrilonitril, ▲ metacrilat de metil, -●- clorură de vinil, ■ stiren.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 66.095.2; 678-13; 678.745

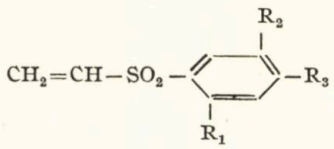
POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF SOME VINYL SULPHONE DERIVATIVES

BY

DOREL FELDMAN and I. NEGULESCU

1. Introduction

The substituted derivatives of vinylsulphone with the general formula

(I) 

where $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, CH_3, OCH_3$ and R_3 can have different forms as in Table 1, are known as good reactive dyes for dyeing the fibers, except the acrylic ones.

The presence of the vinyl group permitted to obtain some coloured copolymers in wich one of the co-monomers was an acrylic derivative. Thus, copolymers of acrylonitrile with reactive dyes were obtained, the reaction medium conditioning copolymer composition [1].

The dye structure has a great importance in the process, it makes impossible the dye homopolymerization and sometimes even the copolymerization [2], [3].

Recently, G. Manecke and H. J. Beyer [4] have polymerized and copolymerized vinyl (2,5 diacetoxy phenyl)sulphone with styrene and divinylbenzene obtaining copolymers with a high content of sulphur (6.35%).

The papers mentioned above suggested us that some coloured copolymers can be achieved in two distinct steps, as follows: first, the copolymer of the vinyl monomer with compounds of the following type

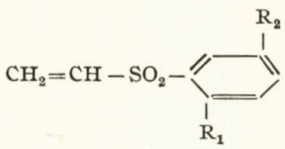
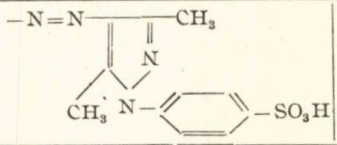
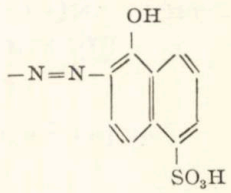
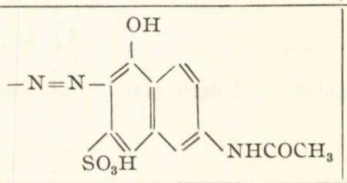
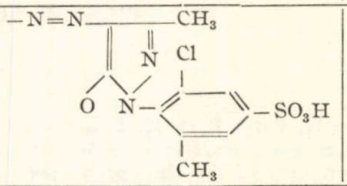
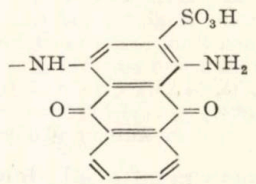
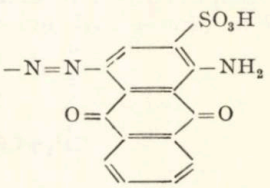
(II) 

Table 1

Examples of the Substituents for the Vinyl Sulphone Reactive Dyes

Reactive dye	R_1	R_2	R_3	References
Reactive Yellow 2*K*	H	OCH_3		[1]
Remazol Rot *B*	H	OCH_3		[5]
Remazol Brilliant orange *R*	H	H		[6]
Remazol Gelb *RT*	H	CH_3		[6]
Remazol Brilliant Blue *R*	H	H		[1]
Antraquinone Blue	H	OCH_3		[5]

is formed, the coloured polymer being obtained in the second step by a coupling reaction of the copolymer with a diazonium salt. In this way, using a vinyl sulphone derivative (II) without bulky substituent (as R_3), the copolymer will be richer in this co-monomer than in the direct copolymerization case of one vinyl monomer with (I), and finally, although the coupling reaction is more difficult, the polymer will have relatively a high dye content.

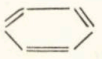
2. Experimental

Divinylsulphone (Dr. Schuchardt), aniline (Merck AG), *o*-methyl aniline (Merck AG) and acrylonitrile (AN), (UCB) were distilled under reduced pressure in order to free them from inhibitor and were stored at −10°C. Toluene was purified by distillation from sodium and kept under an inert atmosphere (argon).

Boron fluoride, $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, (Carlo Erba), *p*-nitroaniline (Merck AG) and tri-isobutylaluminum (TIBA), (Fluka) were used without purification, the latter as a solution in toluene (the concentration of solution was determined by C r o m p t o n's method [7]).

Commercial azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) was recrystallized twice from methanol.

Vanadyl acetylacetonate (VAA) [8], N(2,vinyl-sulphonyl-ethyl)*o*-methyl aniline and N(2,vinyl sulphonyl ethyl) aniline (VSEA) [9] were prepared according to respective references. For the last compound (VSEA), the elementary analysis ($\%N_{calc.} = 6.69$, $\%N_{exp.} = 7.04$), molecular weight determined by cryoscopic method ($M_{calc.} = 211$, $M_{exp.} = 215$), absorbtion spectra in IR ($CH=CH_2$ at 982 cm^{-1}, SO_2 at 1 313 cm^{-1}) and UV (λ_{max} = = 243.5 nm) confirmed that the following derivative was obtained

(III) $CH_2 = CH-SO_2-CH_2-CH_2-NH-$ 

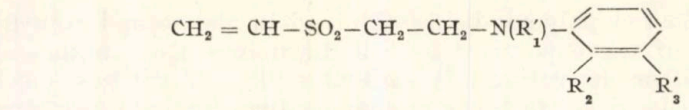
Mixtures of the monomers, solvent and catalyst were introduced into glass ampoules wich were sealed under slight argon pressure after evacuating and filling with argon for several times. The ampoules were then placed in a water thermostated bath and shaken from time to time.

The polymerization with soluble catalysts (TIBA—VAA) were carried out in a three necked flask equiped with reflux, condenser, stirrer and a system for maintaining an inert atmosphere (argon) during the polymerization.

Diazotizations were performed in the usual manner with HCl and $NaNO_2$.

3. Results and Discussion

The monomers used in the present paper belong to the vinyl sulphone derivatives with the general formula

(IV) 

where R'_1, R'_2, R'_3 = H, CH_3, C_2H_5, OC_2H_5.

The coupling reactions of (IV) with different diazonium salts lead to the good dyes for the hydrofobic fibers, e.g., polyesters and cellulose acetate [9], [10].

Thus N(2,vinyl sulphonyl ethyl)*o*-methyl-aniline and VSEA have been prepared (by addition in toluene of *o*-methyl-aniline and of aniline respectively to divinylsulphone) in order to obtain coloured polymers by the two-steps method.

a) *Polymerization and Copolymerization of VSEA*

Some data referring to the polymerization of VSEA are presented in Table 2.

Table 2

Polymerization of VSEA with different Catalysts

Exp.	Catalyst	Amount of catalyst (% based on the monomer)	Solvent	Temp. °C	Duration hours	Conv. %	Remarks
1	AIBN	2	Toluene	60	24	0.0	The quantity of obtained product was less than that of catalyst
2	TIBA/VAA (in 2/1 molar ratio)	10	Toluene	60	6	23.4	The polymer precipitated in toluene a white-grey unpurified powder
3	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	5	Methanol	−78	2	66.3	A darkgrey tough solid

VSEA was copolymerized with AN, the copolymer composition changing with the feed composition (Table 3). AN and AIBN were introduced in the synthesis medium of VSEA where there was unreacted aniline (evidenced by diazotization and coupling reaction with beta-naphtol).

To determine the effect of unreacted aniline on AN polymerization the following experiment was carried out. AN was polymerized with AIBN as initiator in toluene at 60 °C in the presence of 20% aniline (amount based

on AN); the conversion was very good and the polymer had a relatively high isotactic content.

Attempts to obtain AN—VSEA copolymers with soluble catalysts (TIBA—VAA in 2/1 molar ratio 10% catalyst mixture based on the monomers, 60 °C, 5 hours in dry toluene and argon atmopshere) were unsuccessful since, perhaps, AN inhibited polymerization.

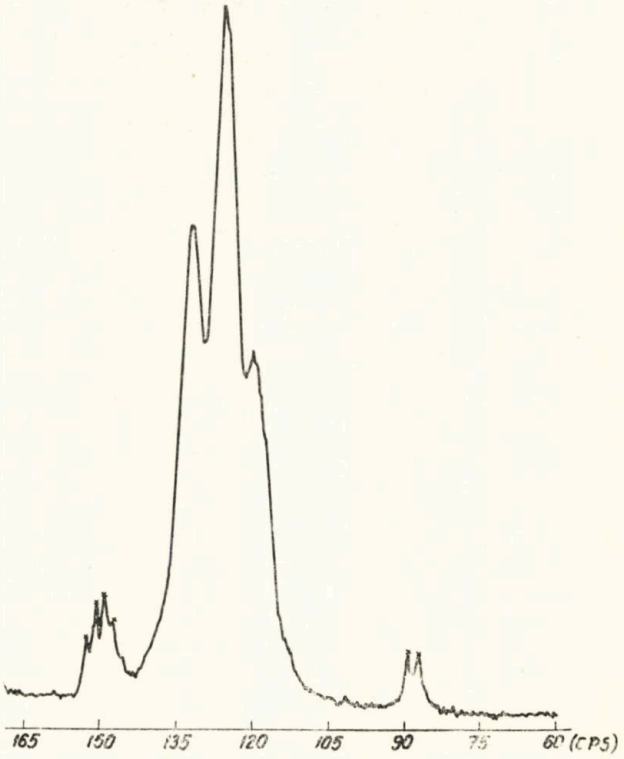


Fig. 1. — Methylene proton spectrum of PAN (60 Mc) polymerized by AIBN and aniline at 60°C, in dimethyl sulfoxide-d_6 solution; lateral absorbtion peaks are due to protons in dimethyl sulfoxide-d_6 (left side) and in water (right side).

b) *The Structure of the Polymers*

In order to examine the stereoregularity of polyacrylonitrile (PAN), the NMR spectrum must be measured in solvents wich do not cause racemization of the PAN, since the tertiary carbon—hydrogen bonds in PAN are unstable in alkaline or acidic solvents.

Distinct NMR spectra of PAN (Fig. 1) and of copolymers AN—VSEA were obtained by using dimethyl sulfoxide-d_6 as solvent by means of a JEOL 60 Mc/sec spectrometer.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

The determination of the stereoregularity was carried out approximately by estimating syndiotactic and isotactic signal areas. The relatively high isotatcic content (approx. 70 %) is interesting, but not so unespected, since Y o k o t a and I s h i i [12] observed that poly-(benzyl-methacrylate) prepared by free radical techniques had a high isotactic content and W h i t e's method [13] of urea canal complexes allowed to obtain PAN also with high isotactic content (75 %) [14], [15].

NMR spectra of AN—VSEA copolymers confirmed by the amounts of aromatic protons copolymer compositions data presented in Table 3.

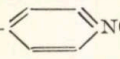
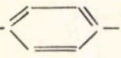
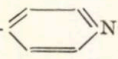
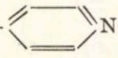
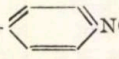
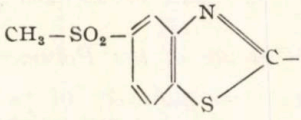
IR spectra of VSEA, PAN obtained by AIBN and aniline and of copolymer *B* (from Table 3) are presented in Fig. 2.

c) *Coupling Reactions*

The copolymer *B* was coupled with the diazonium salt of *p*-nitroaniline and an orange coloured polymer was obtained.

Table 4

The Colour Variation of the Copolymer (V) *with* R_i' *Radicals*

R_1'	R_2'	R_3'	R_4'	Colour	References*)
H	H	H		Light orange	This paper
C_2H_5	H	CH_3		Yellow	[9]
C_2H_4OH	H	H		Red orange	[9]
H	CH_3	H		Light red orange	This paper
C_2H_5	H	H		Brilliant orange	[9]
C_2H_5	H	CH_3		Brilliant red	[10]

*) The references are for the colours of hydrofobic fibers dyed with

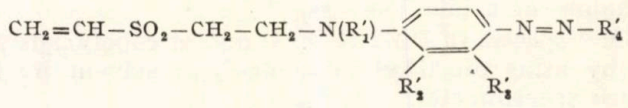


Table 3

Copolymerization of VSEA with AN

Exp.	Feed Composition % mol		Solvent	Amount of AIBN (% based on monomer mixt)	Temp.	Duration	Copolymer elementary analysis			Conv.	Copolymer composition % mol		Appearance
	AN	VSEA			°C	hours	% S*)	% N**)	% N***)	%	AN	VSEA	
A	88.95	11.05	Toluene	1	60	24	2.65	22.68	21.88	23.20	95.05	4.95	white powder
B	81.30	17.70	Toluene	0.2	60	4	3.00	22.50	21.15	—	94.66	5.34	white powder
C	79.75	20.25	Toluene	1	60	24	5.75	18.86	16.52	6.70	87.00	13.00	white-yellow powder
D	66.80	33.20	Toluene	1	60	24	6.38	18.10	15.15	5.17	84.50	15.50	yellow, brittle transparent solid

*) [11].

**) Total content of nitrogen determined by Kjeldahl method.

***) Nitrogen content of acrylonitrile calculated from sulphur data.

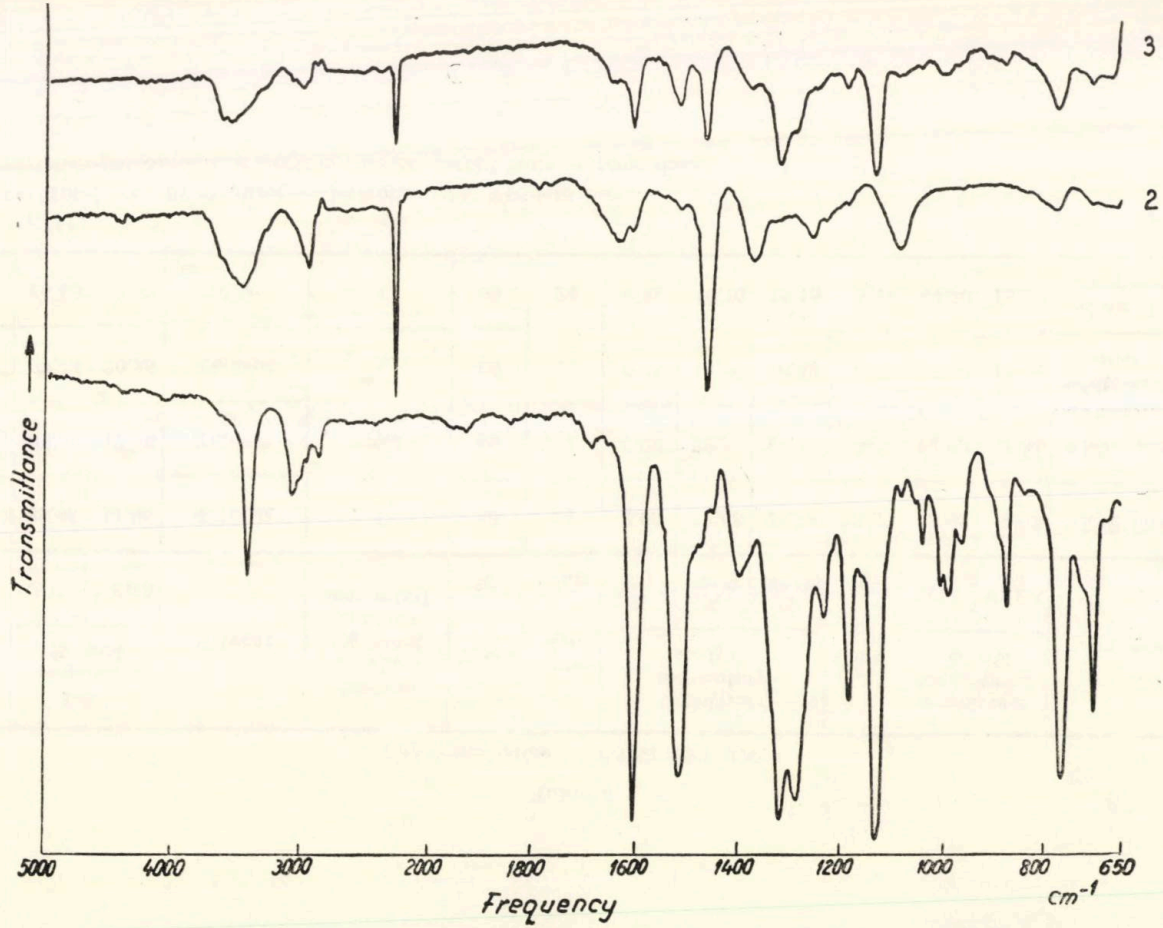
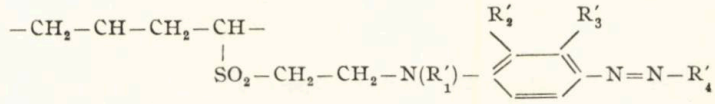


Fig. 2. — IR spectra of VSEA (*1*), PAN (*2*) and AN—VSEA copolymer *B* (from Table 3); KBr disc.

Similary another orange-light red polymer has been prepared by coupling reaction of *p*-nitroaniline diazonium salt with a N(2,vinyl sulphonyl ethyl)*o*-methyl aniline-acrylonitrile copolymer.

In Table 4 the colours wich can be achieved in this way, varying R'_i radicals, are presented, if a part of the copolymer sequence has the form

(V)



Since the colours of the polymers are not affected by the co-monomer structure, instead of AN, another vinyl monomers can be used.

4. Conclusions

Altough the structure of VSEA does not allow to form homopolymer by free radical techniques, the AN—VSEA copolymers (with AIBN as initiator) have a high sulphur content.

If an AN—VSEA copolymer is coupled with diazonium salts, a coloured polymer is formed, the colour being due to diazonium compound especially.

Received the 6 II 1970

Polytechnic Institute of Jassy,
Department of Synthetic and Natural Macromolecules

REFERENCES

1. Пайкашев И. С., Быков А. Н., Бородкин В. Ф., Высокомол. соед., 1968, **A** стр. 2162.
2. Пайкашев И. С., Быков А. Н., Бородкин В. Ф., Хим. волокна, 1968, **6**, стр. 22.
3. Matsui K., Sekiguki S., Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, **68**, p. 2512.
4. Manecke G., Beyer H. J., Makromol. Chem., 1969, **123**, S. 223.
5. Fettes E. M., *Chemical Reactions of Polymers*. J. Wiley, Interscience, New York, 1964, p. 1121.
6. Panchartek J., Allon Z. J., Paskačil J., Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, **27**, p. 268.
7. Crompton T. R., Analyst, 1966, **91**, p. 374.
8. * * * *Inorganic Synthesis*. Vol. **V**, p. 114.
9. Stroley J. M., Dale J., Weaver M. A., U.S. Patent 3415810 (to Eastman Kodak Co), Dec. 1968.
10. Weaver M. A., Stroley J. M., Dale J. U. S. Patent 3385842 (to Eastman Kodak Co.), May 1968; Chem. Abstract, 1968, **60**, p. 44560.
11. Hasslam J., Hamilton J. B., Squirel D. C. M., Analyst, 1960, **85**, p. 556.
12. Yokota K., Ishii Y., J. Polymer Sci., 1965, **3B**, p. 771.
13. White D. M., J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**, p. 5678.
14. Yoshino T., Kenjo H., Kuno K., J. Polymer Sci., 1967, **B**, p. 703.
15. Matsuzaki K., Uriu R., Okada M., Shiroki H., J. Polymer Sci., 1968, **A 1**, p. 1475.

POLIMERIZAREA ŞI COPOLIMERIZAREA UNOR DERIVAŢI VINILSULFONICI

(Rezumat)

S-a preparat N(2,vinil-sulfonil-etil) anilina. Acest monomer s-a polimerizat şi ccpolimerizat cu acrilonitrilul, copolimerizarea fiind iniţiată radicalic. Copolimerii s-au cuplat cu săruri de diazoniu pentru a se obţine polimeri coloraţi.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Spectrul PMR (60 Mc) al grupării metilenice a PAN polimerizat cu AIBN şi anilină la 60°C, în dimetil sulfoxid-d_6; picurile laterale de absorbţie se datoresc protonilor din dimetilsulfoxid-d_6 (stînga) şi din apă (dreapta).

Fig. 2. — Spectrele IR ale VSEA (*1*), PAN (*2*) şi copolimerului AN—VSEA, B, din tabelul 3; pastilă de KBr.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 66.095.2

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION

Note XXIII

INVESTIGATION OF RADICAL REACTIVITY OF SOME DIBENZO FULVENE DERIVATIVES

BY

T. FÖLDES-BEREZHNYKH, T. TÜDÖS, L. JOKAY and B. MOHOS

1. Introduction

After the investigation of the radical reactivity of polycondensed aromatic hydrocarbons [1] and substituted ethylenes [2] the study of the radical reactivity of some non-benzoidic aromatic hydrocarbons seemed also worthwhile. Dibenzo fulvene derivatives substituted in position 6 have been chosen as model compounds. So far, only two publications can be found in the literature on the radical reactions of those compunds. S z w a r c [3] was the first to investigate the relative reactivity of 6-phenyl- and 6,6-diphenyl dibenzo fulvene towards methyl radicals by the method of competing reactions. He proved that 6-phenyl dibenzo fulvene is much more reactive than triphenyl ethylene and 6,6-diphenyl dibenzo fulvene which have a similar structure.

The effect of some 6-substituted dibenzo fulvenes on the polymerization of methyl methacrylate initiated by azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) was studied by K i c e [4]. His reactivity data prove that the investigated compounds have a retarding effect on the polymerization of this monomer. In addition to the retardation reaction, also chain regeneration could be detected.

The kinetic data obtained by Kice will be discussed below. With knowledge of the difference of several orders of magnitude between the reactivity of vinyl acetate and methyl methacrylate, we may assume that 6-substituted dibenzo fulvene derivatives act like inhibitors in the polymerization of vinyl acetate whereas chain regeneration is unlikely to take place owing to the low reactivity of this monomer. Polymerization kinetic investigation of this system seems to allow determination of the reactivity of dibenzo fulvene derivatives to polyvinyl acetate radicals and study of the stoichiometry of the inhibition reaction.

2. Experimental

Polymerization kinetic measurements were carried out by the dilatometric method. Experimental methods as well as the purification of vinyl acetate and the initiator (AIBN) were described in our previous publication [5].

Dibenzo-fulvene derivatives synthetized for our investigations were as follows: 6-methyl-, 6-*n*-propyl-, 6-phenyl- and 6,6-dimethyl-dibenzofulvene. 6-Methyl- and 6-*n*-propyl derivatives were synthetized by the reaction of the corresponding G r i g n a r d compound with 9-fluorenone and subsequent dehydration of the product [6]. The end-product was recrystallized twice from methanol, m.p.: 103°...104°C and 94°...97°C resp.

6,6-Dimethyl-dibenzo-fulvene was prepared by the reaction of phenyllithium, fluorene and acetone and subsequent dehydration. The product was recrystallized from ethanol, mp.: 114° ... 116°C. The easily decomposing compounds were stored until further use in sealed ampoules under purified nitrogen, at −20°C. Polymerization was carried out at 50°C.

3. Experimental Results

Fig. 1 shows the conversion—time curves of a typical series of measurements at different 6-phenyl-dibenzo-fulvene concentrations. This compound can be seen to have a regular inhibitive effect on the polymerization of

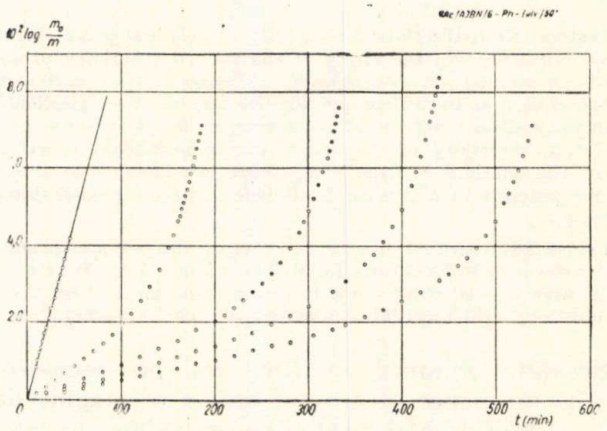


Fig. 1. — Kinetic curves of the system vinyl acetate—AIBN—6-phenyl-dibenzo-fulvene at 50°C.

vinyl acetate. With every investigated dibenzo fulvene derivative it could be observed that the length of the inhibition period was a strictly linear function of inhibitor concentration (s. Fig. 1 and 2), which further proves

that inhibitor consuming side-reactions (e.g. chain-regeneration) do not take place in the systems investigated. The data of kinetik measurements could be correctly interpreted by the rules of simple inhibition [9]...[11]. Kinetic parameters obtained this way are shown in Table 1.

Table 1

Kinetic Data of the System Vinyl Acetate—AIBN—Dibenzo Fulvene at 50°C

Dibenzo fulvene derivative	Initiator concentration $x_0 \cdot 10^3$ mole/litre	Initiator concentration $z_0 \cdot 10^5$ mole/litre	Lentgth of inhibition period t_i min	Relative reactivity of the inhibitor k_5/k_2
	6.78	3.66	91	—
	7.29	7.54	160	—
	6.85	10.17	250	123.8
	6.81	12.69	310	126.3
6-methyl	7.38	13.45	316	126.9
	7.22	15.99	361	126.9
	6.60	15.17	370	124.1
	6.87	18.56	441	122.9
	7.48	19.49	421	127.2
	8.53	4.30	87	51.0
	8.50	8.56	175	47.0
6-*n*-propyl	6.96	9.64	242	48.8
	7.25	12.77	310	49.2
	7.10	15.19	378	48.9
	9.14	12.01	448	47.9
	7.44	3.17	149	—
	7.20	6.12	294	22.8
	7.72	9.03	400	23.3
6-phenyl	6.91	10.71	525	23.6
	7.17	12.96	623	23.2
	7.22	15.35	735	23.3
	7.44	3.63	75	4.3
	9.51	9.27	150	4.3
6,6-dimethyl	7.11	9.53	230	4.2
	9.46	16.13	302	4.4
	7.64	15.84	360	4.4

With the knowledge of the velocity constant for the inhibition [5] the stoichiometric coefficient of the inhibition reaction (μ) [9] was determined from the slope of the function $t_i = f(z_0/\bar{x})$. These values as well as the quotient k_5/k_2 characteristic of the reactivity of the inhibitor and calculated from kinetic data [10] are shown in Table 2.

The data which can be determined from investigations carried out with methyl methacrylate by Kice [4] are given in the same place. Since only

Table 2

Inhibition Kinetic Data of Investigated Dibenzo Fulvene Derivatives

Monomer / Inhibitor	Vinyl acetate			Methyl methacrylate (Kice)	
	k_5/k_2	μ	$10^2 . k_5/k_5^0$	β	$10^2 \cdot \beta/\beta^0$
6-methyl	125.4	1.98	100	80	100
6-*n*-propyl	48.8	2.14	39.0	—	—
6-cyclohexyl	—	—	—	0.038	0.048
6-phenyl	23.3	4.12	18.6	0.113	0.141
6,6-dimethyl	4.3	2.10	3.4	0.0164	0.020

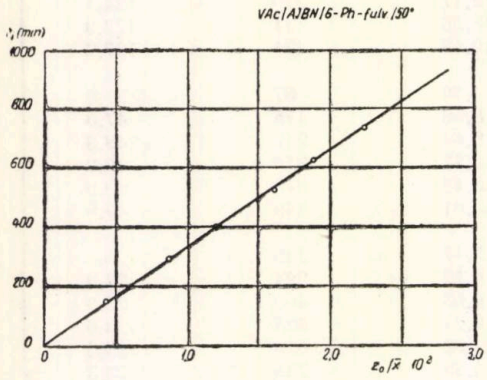


Fig. 2. — Dependence of the length of inhibition period on concentration of inhibitor in case of the system vinyl acetate—AIBN—6-phenyl-dibenzo-fulvene at 50°C.

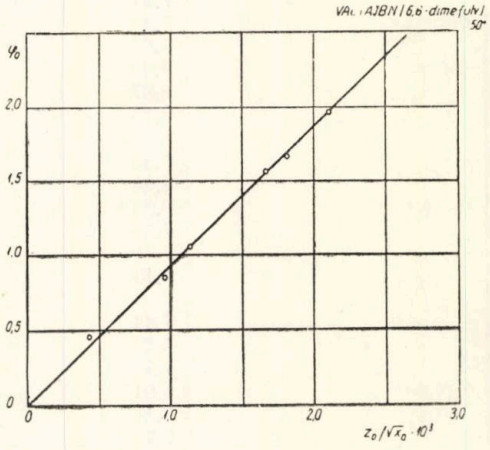


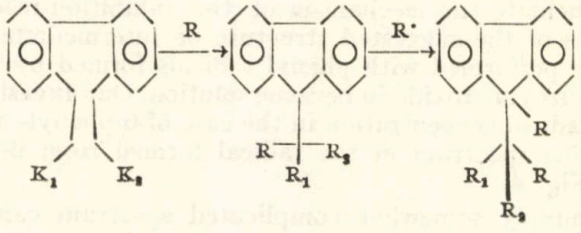
Fig. 3. — Determination of β inhibition constant; system: vinyl acetate—AIBN—6,6-dimethyl-dibenzo-fulvene at 50°C.

retardation can be observed in latter case, the β inhibition constant containing μ and k_5/k_2 together in the form of a multiplication product can be determined from the kinetic data corresponding to the equation deduced earlier [12], [13]. In determining the β values also the chain regeneration reaction had to be taken into account. Such reaction — as can be seen in Fig. 3 — does not occur with vinyl acetate, considering the fact that in the case of chain regeneration φ_0 inhibition parameter is not a linear function of inhibitor concentration [13].

4. Discussion of Results

As can be seen from the data summarized in Table 2 there is a rather close parallelism between β and k_5 values in the case of both monomers, radical reactivity decreases with the increase of the van der Waals radius of the substituent on the carbon atom in position 6. On the other hand, the decreases of k_5 and β values are not proportional, the decrease of β from the methyl to phenyl group is much greater than that of the k_5 value. This tendency is well observable in the reactivity data of Table 2 (columns k_5/k_5^0 and β/β^0). For the calculation of these data the 6-methyl derivative was chosen as model compound. This phenomenon can be explained mainly by the fact that the steric conditions of the polymethyl methacrylate radical (a 1,1-disubstituted radical) differ substantially from those of the polyvinyl acetate radical. Consequently, in reactions with polymethyl methacrylate radicals, considerably more energy is needed to deform the bond-angles for the formation of activated complexes than in the course of reactions with polyvinyl acetate radicals. The decrease of k_5 values is, as expected, in the row of methyl-, *n*-propyl- and phenyl substituents and, what is more, this decrease is relatively not great. At the same time, in the case of the phenyl group, the conjugation effect somewhat increases the reactivity, thus in that case the experimentally observed effect is not merely of steric character. (For this reason, it is interesting to compare Kice's data concerning cyclohexyl and phenyl groups, resp.). If, however, we have another substituent on the carbon atom in position 6, (see 6-6-diphenyl-dibenzo fulvene), the decrease of reactivity is quite drastic (one methyl group causes a 30-fold decrease).

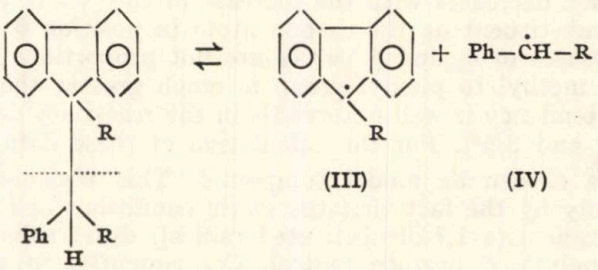
The data concerning μ in Table 2 show that the value of the stoichiometric coefficient is in accordance with the expected theoretical value within the usual limit of error (3 ... 5%) [2]. Consequently, in these systems a simple two-step inhibition takes place, the mechanism of which can be given by the following scheme:



(I) (II)

The value μ = 4 obtained for 6-phenyl dibenzo fulvene is, however, rather unexpected. This value, namely, leads to the conclusion that the product (II) formed in the above reaction is able to desactivate two other propagating radicals. Structure (II), however, does not possess places

active for radical addition. So it must be assumed that the conjugative and steric conditions of the product allow dissociation of the σ-bond (analogously to the formation of triphenyl-methyl radicals):



(III) (IV)

Due to the dissociation two radicals are formed (of benzyl and diphenyl-methyl type, resp.), which are resonance-stabilized. These radicals are not able to react with vinyl acetate at a proper rate, so they can only recombine with two further propagating radicals.

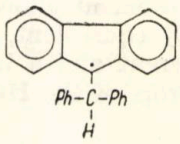
The phenomenon that no stoichiometric anomalies can be observed with these compounds, can be explained by the fact that the radicals formed in the reaction are in most cases sterically rather screened (in accordance with some earlier examples) [2]. On the other hand, radical (IV), which has no steric hindrance, is formed in an endothermic reaction, consequently it can not be excited. Thus the lack of stoichiometric anomaly is comprehensible in all cases. At the same time this means that the fulvenes investigated are molecule-inhibitors which can be used for measuring the rate of initiation as well.

Their wide-spread use is limited, however, by their relatively slight reactivity.

Further model-experiments were carried out by means of the ESR-method to elucidate the mechanism of the inhibition-reaction and verify the correctness of the suggested structure of intermediates. These investigations were performed with phenyl radicals formed by thermal decomposition of benzoyl peroxide in benzene solution. Our investigations showed considerable radical concentration in the case of 6-phenyl- and 6,6-dimethyl derivatives. The spectrum of the radical formed from 6-dibenzo fulvene is shown in Fig. 4.

This seemingly somewhat complicated spectrum can be interpreted rather simply by three coupling constants. The primary splitting is a doublet (1 : 1) caused by the proton in position 6, (a_{6-H}=8.02 Oe). The secondary splitting is a quintet of 1 : 4 : 6 : 4 : 1 intensity distribution caused by 4 equivalent protons (a_{o-H}=3.70 Oe). The tertiary splitting (which can be seen clearly in both outside line-groups of the spectrum) is a quintet of the same type (a_{m-H}=0.73 Oe). The spectrum could be perfectly reconstructed

by the given coupling constants by means of a JEOL „Spectrum Accumulator" type Ra-1, which proves correct solution of the spectrum.



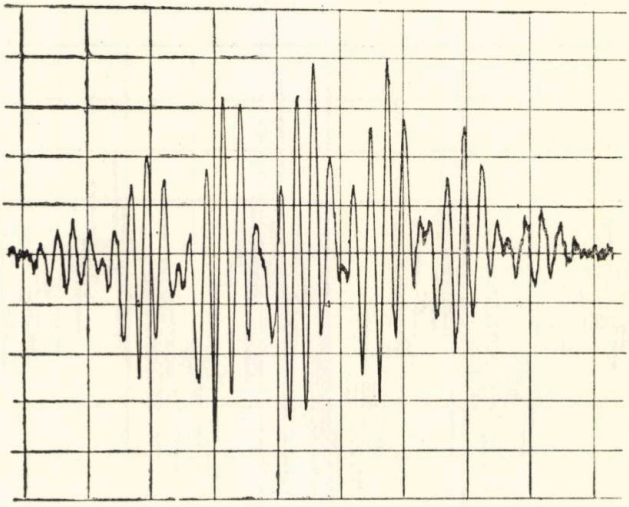
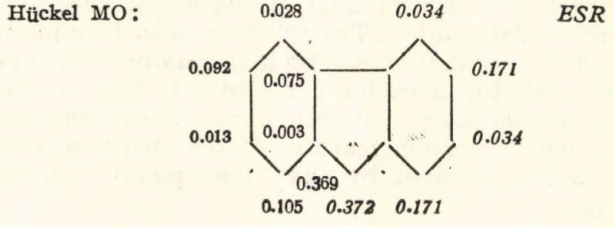


Fig. 4. — ESR spectrum of the radical formed in the system benzene—BP—6-phenyl-dibenzo-fulvene.

For the distribution on the unpaired electron in the radical the data shown is the following diagram were obtained from the coupling constants with the value $Q = 21.58$ Oe. The latter had been calculated from the spectrum of triphenyl methyl radical (more exactly, by electron distribution constructed with the coupling constants of ^{13}C isotope lines [14]).



Spin densities obtained by the Hückel molecule orbital method are also indicated in above diagram. In spite of the simpleness of the approximation used, unexpectedly good results have been obtained. We must note, however, that the measurement shows *ortho-* and *para-* as well as *meta*-positions to be completely equivalent, while the results obtained by calculation are somewhat different and a little lower for these positions. These are, however, typical errors of the Hückel molecule orbital method.

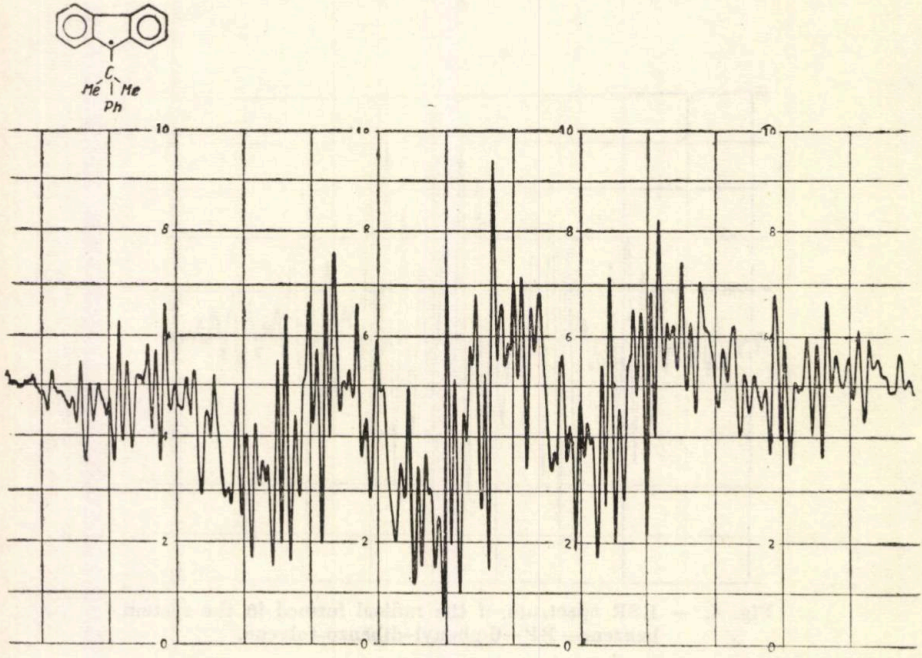


Fig. 5. — ESR spectrum of the radical formed in the system benzene—BP—6,6-dimethyl-dibenzo-fulvene.

The ESR spectrum of the radical formed from the 6,6-dimethyl-dibenzofulvene is, however, considerably more complex; this spectrum is shown in Fig. 5.

Doublet splitting is completely missing from this spectrum (in accordance with the structure of the radical), primary splitting is a quintet of 1 : 4 : 6 : 4 : 1 intensity distribution. The splitting caused by methyl protons (1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1) and that caused by four *meta*-protons (1 : 4 : 6 : 4 : 1) can be no longer separated from each other. Owing to this fact the spectrum is a little difficult to look over and only about 100 of the expected 175 lines can be identified. The main features of the structure of the radical can be, however, well illustrated by the above-mentioned two characteristics themselves.

Thus the correctness of the suggested mechanism of the reaction is unambiguously proved by ESR measurements.

The authors are indebted with thankt to Mrs. B. Mohos, Mr. K. Jókay and Mrs. I. Timár for their participation in the experimental work.

Received the 9 III 1970

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest

REFERENCES

1. Tüdös F., Földes-Berezhnykh T., Magy. Kém. Folyóirat, 1966, **72**, pp. 181, 231; Eur. Polymer J., 1966, **2**, pp. 219, 229.
2. Tüdös F., Földes-Berezhnykh T., Magy. Kém. Folyóirat, 1966, **72**, p. 11; J. Macromol. Chem., 1966, **1**, p. 523.
3. Szwarc M., Leavitt F., J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, p. 3590.
4. Kice J. L., J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, p. 348.
5. Földes-Berezhnykh T., Tüdös F., Magy. Kém. Folyóirat, 1964, **70**, p. 201; Высокомол. соед., 1964, **6**, стр. 1523.
6. Ullmann F., Wurstemberger R., Ber., 1905, **38**, S. 4105.
7. Maitland P., Tucher S. H., J. Chem. Soc., 1929, p. 2559.
8. Thiele J., Henle H., Ann., 1906, **347**, S. 290.
9. Tüdös F., MTA KKKI Közl., 1959, **2**, p. 51; Acta Chim. Hung. Acad. Sci., 1958, **15**, p. 384.
10. Bartlett P. D., Kwart H., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, p. 1051.
11. Simonyi M., Tüdös F., Heidt J., Magy. Kém. Folyóirat, 1965, **71**, p. 524; Acta Chim. Hung. Acad. Sci., 1967, **53**, p. 43.
12. Tüdös F., Smirnov N. I., Acta Chim. Hung. Acad. Sci., 1958, **15**, p. 401.
13. Tüdös F., Kende I., Azori M., MTA KKKI Közl., 1962, **7**, p. 15; Высокомол. соед., 1962, **4**, p. 1262.
14. Mohos B., Tüdös F., Jókay L., Acta Chim. Hung. Acad. Sci., 1968, **55**, p. 73.

CINETICA POLIMERIZĂRII RADICALICE

Nota XXIII

Cercetarea reactivității radicalice a unor derivați dibenzofulvenici

(Rezumat)

S-a cercetat efectul unor dibenzofulvene substituite asupra polimerizării inițiate a acetatului de vinil.

Toți compușii cercetați inhibă polimerizarea acestui monomer în cîteva trepte. Datele de reactivitate ale dibenzofulvenelor pun în evidență faptul că reactivitatea descrește cu creșterea razei van der Waals a substituentului de la atomul de carbon din poziția 6.

Cu ajutorul spectrelor RES s-a elucidat mecanismul și s-a verificat corectitudinea structurilor sugerate pentru intermediari.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Curbele cinetice pentru sistemul acetat de vinil—AIBN—6 fenildibenzofulvenă la 50°C.

Fig. 2. — Dependența duratei perioadei de inhibare de concentrația inhibitorului în cazul sistemului acetat de vinil — AIBN — 6 fenildibenzofulvenă la 50°C.

Fig. 3. — Determinarea constantei de inhibare β; sistemul acetat de vinil —AIBN— 6,6 dimetildibenzofulvenă la 50°C.

Fig. 4. — Spectrul RES al radicalului format în sistemul benzen —BP—6 fenildibenzofulvenă.

Fig. 5. — Spectrul RES al radicalului format în sistemul benzen—BP—6,6 dimetildibenzofulvenă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 66.096

MODELAREA MACROCINETICĂ A PROCESELOR CHIMICE INDUSTRIALE

IV. PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP DIZOLVARE—REACŢIE CHIMICĂ—FORMARE ŞI CREŞTERE DE GERMENI

DE

C. CALISTRU şi CORNELIA LEONTE

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 22—30 septembrie 1967

1. Introducere

Într-o serie de lucrări anterioare [1] ... [3] s-a prezentat punctul de vedere al autorilor asupra conceptului de proces chimic industrial, s-au evidenţiat criteriile pentru clasificarea acestora şi s-au stabilit principalele tipuri ale proceselor chimice din industria anorganică. Pentru procesele chimice industriale tip amestecare moleculară — reacţie chimică, amestecare — reacţie chimică — formare şi creştere de germeni s-au elaborat mecanismele şi modelele macrocinetice corespunzătoare.

În continuare, în lucrarea de faţă se prezintă metodele de principiu pentru stabilirea mecanismului macrocinetic şi elaborarea modelelor macrocinetice caracteristice procesului chimic industrial tip dizolvare — reacţie chimică — formare şi creştere de germeni. Acestui tip de proces îi corespund principalele procese chimice din industria anorganică ca: fabricarea acidului fosforic, carbonatarea saramurii amoniacale, caustificarea soluţiilor de carbonat de sodiu etc.

2. Structura procesului tip

Procesul se realizează prin contactul dintre fazele reactant care sînt totdeauna în stări de agregare diferite sau în aceeaşi stare de agregare însă nemiscibile. Dacă se consideră cel mai simplu caz, corespunzător numai dizolvării reactantului A_1 şi se presupune existenţa unei singure reacţii ireversibile

$$A_1 + A_2 \rightarrow A_1',$$

ecuaţia caracteristică a procesului chimic tip capătă forma:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1'']_m + [A_2 + A_2'' + A_1']_n + [A_1']_p.$$

Schema structurii generale a procesului este reprezentată în fig. 1:

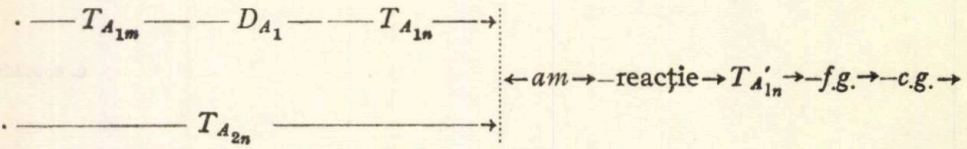


Fig. 1. — Structura generală a procesului.

Aşa cum rezultă din schema structurii, procesul începe prin dizolvarea reactantului A_1 la suprafaţa de separaţie a fazelor reactant. Acest fapt determină transferul reactantului A_1 prin faza m. Amestecarea moleculară şi reacţia chimică determină transferul reactantului A_1 dizolvat şi a reactantului A_2 prin faza n. Întrucît produsul A_1' poate forma în faza n soluţii suprasaturate, are loc transferul acestuia în faza n, apoi formarea şi creşterea germenilor. În cazul cînd reactantul A_1 se găseşte în fază solidă sau sub forma unei faze fluide pure, procesul începe prin dizolvarea reactantului A_1 la suprafaţa de separaţie, din sistemul structural lipsind transferul reactantului A_1 prin faza m.

3. Mecanisme şi modele macrocinetice posibile

Mecanismul macrocinetic depinde, în primul rînd, de raportul dintre viteza reacţiei chimice şi viteza globală a tuturor celorlalte procese de transformare şi de transfer care duc la amestecul molecular. Pentru stabilirea locului de desfăşurare al reacţiei chimice şi de formare a germenilor fazei se compară succesiv vitezele proceselor de transfer între ele, respectiv viteza procesului de transfer şi viteza formării şi creşterii germenilor.

3.1. Viteza reacţiei este mai mare decît viteza amestecării moleculare a reactanţilor:

$$r_{\text{reacţie}} \gg r_{am}.$$

În acest caz nu poate avea loc amestecarea moleculară a reactanţilor în volumul fazei n. Pentru a stabili locul desfăşurării reacţiei, formării germenilor şi formele ecuaţiilor modelelor macrocinetice sînt necesare condiţii suplimentare privind raportul vitezelor celorlalte procese elementare.

3.1.1. Viteza transferului reactantului A_2 este mai mare decît viteza transferului şi dizolvării reactantului A_1:

$$r_{[T_{A_{1m}} + D_{A_1}]} < r_{T_{A_2}}.$$

În această situație, reacția chimică ca și dizolvarea reactantului A_1 are loc la suprafața de contact dintre fazele reactant.

3.1.1.1. Viteza transferului produsului de reacție A_1' este mai mare decîte viteza formării și creșterii germenilor

$$r_{T_{A_{1n}'}} > r_{f.c.g.}.$$

Particulele chimice corespunzătoare produsului de reacție A_1', format pe suprafața de contact, se pot amesteca cu acelea corespunzătoare componentelor preexistente în soluție. Faza n se suprasaturează în A_1', formarea germenilor are loc în fiecare punct macroscopic al soluției suprasaturate.

Structura simplificată a procesului, care se desfășoară în condițiile menționate, este reprezentată în fig. 2:

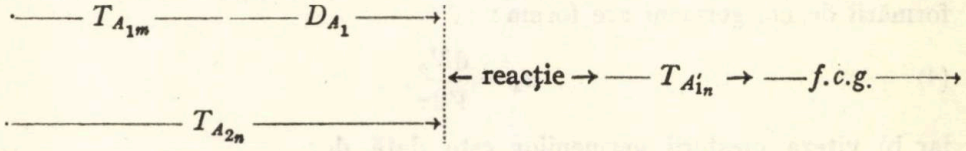


Fig. 2. — Structura procesului în cazul **3.1.1.1.**

Acestui mecanism îi pot corespunde modelul macrocinetic de transfer A_{1m}, dizolvare A_1, formare și creștere de germeni A_1' sau modelul macrocinetic combinat (atunci cînd viteza procesului global este determinată simultan de viteza ambelor procese elementare).

Modelul macrocinetic de transfer A_{1m} se poate exprima prin relația generală:

$$(1) \qquad -\bar{r}_{A_1} = -\frac{dn_{A_1}}{s\,d\tau} = K_{T_{A_{1m}}} C_{A_{1m}}.$$

Această relație s-a obținut pe baza faptului că, în condițiile considerate, reactantul A_1 nu poate ajunge în faza n și, ca urmare, nu se poate vorbi de atingerea echilibrului corespunzător dizolvării lui A_1. Valoarea mărimii C_{A_1} depinde de caracteristicile fazei reactant m iar valoarea mărimii S depinde de tipul macrostructurii masei de reacție. Procesele reale pot fi deseori descrise prin acest model.

Modelul macrocinetic de dizolvare se exprimă, firește, prin ecuația cinetică a procesului de dizolvare. În literatură [4], [5] această ecuație este dată în forme diferite. În prezenta lucrare se propune ca modelul de dizolvare să se exprime prin relația:

$$(2) \qquad -\bar{r}_{A_1} = -\frac{dn_{A_1}}{s\,d\tau} = K_D C^a_{A_{1m}},$$

unde K_D reprezintă constanta vitezei procesului de dizolvare, considerat ca proces macroscopic de transformare.

Mecanismele și modelele macrocinetice caracteristice etapelor de formare a soluțiilor suprasaturate, perioada de inducție, lichidarea suprasaturației, precum și a etapei de suprasaturație, practic constantă, se obțin în același mod ca și în cazul procesului amestecare—reacție chimică—formare și creștere de germeni.

Extinzînd relația de definiție a vitezei de formare a unui component pentru viteza de formare a fazei se va obține relația

$$w = \frac{\mathrm{d}n_{A_i,p}}{V\,\mathrm{d}\tau}. \tag{3}$$

Corespunzător, relațiile de definiție pentru procesele elementare de formare și creștere a germenilor sînt redate prin ecuațiile (4) și (5) și anume: a) viteza formării de noi germeni are forma:

$$w_3 = \frac{\mathrm{d}N_p}{V\,\mathrm{d}\tau}, \tag{4}$$

iar b) viteza creșterii germenilor este dată de:

$$w_2 = \frac{\mathrm{d}V_p}{V\,\mathrm{d}\tau}. \tag{5}$$

Știind că:

$$n_{A_i} = \rho^*_{A_i} V_p, \quad V = V_T - V_p, \quad \frac{V_p}{V_T} = V_\tau,$$

ecuația modelului capătă forma:

$$\frac{\mathrm{d}V_\tau}{(1-V_\tau)\,\mathrm{d}\tau} = v_p \frac{\mathrm{d}N_p}{V\,\mathrm{d}\tau} + N_p \frac{\mathrm{d}V_p}{V\,\mathrm{d}\tau}. \tag{6}$$

În cazul cînd particulele fazei $[A_i']_p$ sînt sferice iar w_3 și w_2 rămîn constante, ecuația (6) capătă forma:

$$\frac{\mathrm{d}V_\tau}{(1-V_\tau)\mathrm{d}\tau} = \frac{16}{3} w_3 w_2^3 \tau^3 = K_1 \tau^3.$$

3.1.1.2. Viteza transferului produsului de reacție A_i' este mai mică decît viteza formării și creșterii germenilor:

$$r_{T_{A_{in}'}} < r_{f.c.g.}.$$

În acest caz, toate procesele macroscopice elementare de transformare: dizolvarea, reacția, formarea și creșterea germenilor, au loc pe suprafața

de contact a fazelor reactant. Structura procesului este reprezentată în fig. 3:

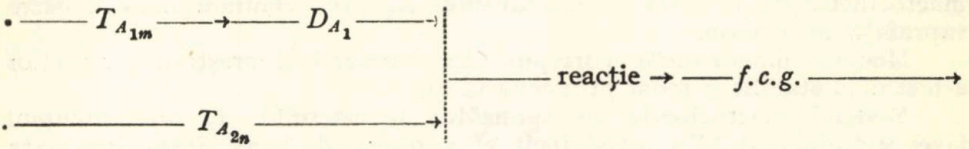


Fig. 3. — Structura procesului în cazul **3.1.1.2.**

În cazul cînd faza m este solidă şi faza nouă este de asemenea solidă, aceasta poate să apară sub formă de crustă.

Procesul se poate desfăşura după aceleaşi modele ca şi în cazul precedent. Modelul macrocinetic corespunzător formării şi creşterii germenilor va avea o formă diferită, deoarece de această dată procesul are loc numai pe suprafaţa de contact. Ecuaţia modelului macrocinetic nu a putut fi stabilită, deoarece lipsesc datele experimentale necesare.

3.1.2. Viteza transferului reactantului A_2 este mai mică decît viteza transferului şi dizolvării reactantului A_1:

$$r_{T_{A_{2n}}} < r_{[T_{A_{1m}} + D_{A_1}]}.$$

Reactantul A_1 trece în faza n, se acumulează în apropierea suprafeţei de contact fără să formeze însă amestec molecular cu reactantul A_2. Reacţia are loc pe o suprafaţă din interiorul fazei n, paralelă cu suprafaţa de contact dintre fazele reactant.

3.1.2.1. Viteza transferului produsului de reacţie A_1 este mai mare decît viteza formării şi creşterii germenilor.

$$r_{T_{A'_{1n}}} > r_{f.c.g.}.$$

Particulele chimice corespunzătoare produsului de reacţie A'_1 se formează pe suprafaţa de contact şi se amestecă cu cele corespunzătoare componentelor preexistente în faza m. Formarea germenilor are loc în fiecare punct macroscopic al acestei faze.

Structura procesului este reprezentată în fig. 4:

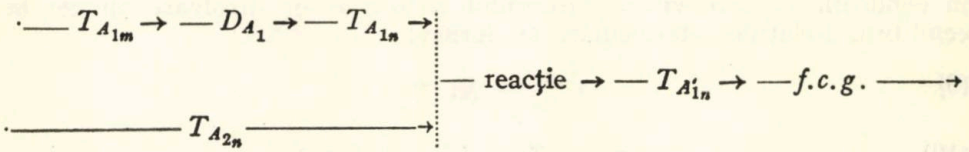


Fig. 4. — Structura procesului în cazul **3.1.2.1.**

Procesul cu această structură se poate desfășura după modelul macrocinetic de formare și creștere a germenilor în volum sau după modelul macrocinetic de transfer al reactantului A_2 prin volumul fazei n către suprafața de reacție.

Modelul macrocinetic corespunzător formării și creșterii germenilor a fost deja stabilit și redat prin ecuația (6).

Modelul macrocinetic corespunzător transferului A_2 prin volumul fazei n trebuie stabilit astfel încît să exprime distanța între suprafața de reacție și suprafața de contact între fazele reactant.

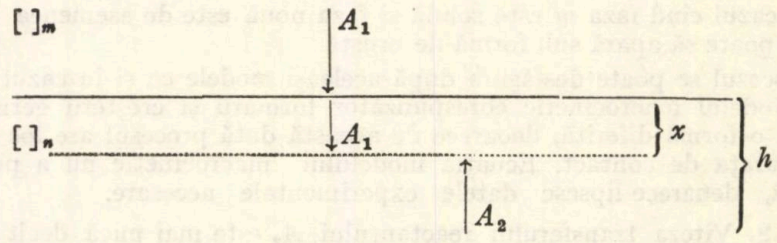


Fig. 5. — Schema modelului macrocinetic: transfer A_2.

Presupunînd că viteza procesului de transfer este invers proporțională cu distanța de transfer, în conformitate cu schema din fig. 5, modelul macrocinetic se va exprima prin relația:

$$-\bar{r}_{A_2} = \frac{dn_{A_2}}{s\,d\tau} = \frac{h}{h-x} K_{T_{A_{2n}}} C_{A_2}. \tag{7}$$

Mărimile referitoare la distanță nu pot fi determinate experimental și de aceea trebuie eliminate din ecuația (7). În acest scop se ține seama și de transferul reactantului A_1 prin faza n.

În regim staționar se poate considera:

$$-r = -\frac{dn_{A_1}}{\nu_{A_1} s\,d\tau} = -\frac{dn_{A_2}}{\nu_{A_2} s\,d\tau} = \frac{K_{T_{A_1n}}}{\nu_{A_1}} C^{s.c.}_{A_{1n}} + \frac{k_{T_{A_{2n}}}}{\nu_{A_2}} C_{A_2}. \tag{8}$$

Termenul $C^{s.c.}_{A_{1n}}$, care, de asemenea, nu poate fi determinat experimental, se obține din ecuația procesului de transfer al reactantului A_1 prin faza m, în condițiile în care viteza procesului elementar de dizolvare ajunge la echilibru. Relațiile intermediare au forma:

$$C^{s.c.}_{A_{1n}} = K C^{s.c.}_{A_{1m}}, \tag{9}$$

$$-\bar{r}_{A_1} = K_{T_{A_{1m}}} (C_{A_{1m}} - C^{s.c.}_{A_{1m}}), \tag{10}$$

$$C^{s.c.}_{A_{1m}} = KC_{A_{1m}} - \nu_{A_1} \frac{K}{K_{T_{A_{1m}}}} (-r). \tag{11}$$

Din ecuațiile (7) ... (11) rezultă:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} K_T (C_{A_{1m}} + K' C_{A_{2n}}). \tag{12}$$

Coeficienții care intervin în ecuația (12) sînt dați de relațiile:

$$K_T = \frac{1}{K^{-1}_{T_{A_{1m}}}(1+1/K)}, \tag{13}$$

$$K' = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{K_{T_{A_{2n}}}}{K_{T_{A_{1n}}}}. \tag{14}$$

Se observă că s-a obținut o relație de aceeași formă cu cele cunoscute în literatura consacrată proceselor de chemosorbție [6]. Pentru elaborarea ecuației nu a fost însă necesar să se facă apel la teoriile referitoare la mecanismul transferului de masă.

3.1.2.2. Viteza transferului produsului de reacție A'_1 este mai mică decît viteza formării și creșterii germenilor:

$$r_{T_{A'_{1n}}} < r_{f.c.g.}.$$

În acest caz formarea germenilor are loc pe suprafața de reacție, care este plasată în interiorul fazei n.

Procesul cu acest mecanism poate fi descris prin aceleași tipuri de modele macrocinetice ca în cazul precedent. Modelul macrocinetic de transfer A_{2n} este și în acest caz reprezentat prin ecuația (12); pentru elaborarea modelului macrocinetic corespunzător formării și creșterii germenilor pe suprafața de reacție din faza n nu se dispune încă de date suficiente.

3.2. Viteza reacției este mai mică decît viteza amestecării moleculare a reactanților:

$$r_{\text{reacție}} \ll r_{am}.$$

În condițiile dizolvării numai a reactantului A_1, particulele corespunzătoare acestuia trec în faza n și se amestecă cu acelea ale componentelor preexistente în această fază. Reacția are loc în fiecare punct macroscopic al fazei n.

3.2.1. Viteza transferului produsului de reacție A'_1 este mai mare decît viteza formării și creșterii germenilor:

$$r_{T_{A'_{1n}}} > r_{f.c.g.}.$$

În volumul corespunzător fazei n se formează soluția suprasaturată și din aceasta se separă macroparticulele fazei noi. Structura procesului este reprezentată în fig. 6;

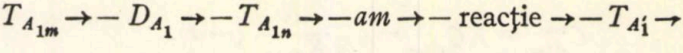


Fig. 6. — Structura procesului în cazul **3.2.1.**

Acestui mecanism îi corespund modelele macrocinetice de reacție — formarea și creșterea germenilor în volum și de transfer al produsului de reacție A_1'.

Modelul macrocinetic corespunzător formării și creșterii germenilor în volumul fazei n este cel reprezentat prin ecuația (6).

Modelul macrocinetic reacție chimică poate fi exprimat, în cazul ecuației stoichiometrice considerate, printr-o ecuație de forma:

$$-r_{A_1} = -\frac{dn_{A_1}}{V_n d\tau} = K_R C^b_{A_1} C^c_{A_2}. \tag{15}$$

Viteza procesului global, conform ecuației (15), depinde de temperatură, de microstructura fazei n și de concentrațiile celor doi reactanți în această fază.

Modelul macrocinetic $T_{A_{1n}'}$ poate fi reprezentat prin ecuația:

$$\frac{dr}{d\tau} = K_{T_{A_1'}}(C^{ss}_{A_1'} - C^{s}_{A_1'}). \tag{16}$$

În literatura referitoare la procesele de cristalizare este deseori subliniată posibilitatea existenței hotărîtoare a procesului de transfer a substanței care cristalizează către suprafața germenului.

3.2.2. Viteza transferului produsului de reacție este mai mică decît viteza formării și creșterii germenilor:

$$r_{T_{A_{1n}'}} < r_{f.c.g.}.$$

În acest caz germenii se formează în fiecare punct macroscopic al fazei n. Structura procesului este reprezentată în fig. 7:

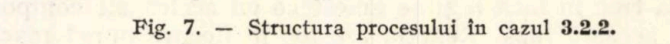


Fig. 7. — Structura procesului în cazul **3.2.2.**

Acestei structuri îi corespund numai modelele macrocinetrice—reacție chimică și formarea și creșterea germenilor.

Modelul macrocinetic reacție chimică este reprezentat prin ecuația (15), iar modelul macrocinetic formarea și creșterea germenilor în volum, prin ecuația (6).

3.3. Viteza reacției este comparabilă cu viteza amestecării moleculare:

$$r_{\text{reacție}} \cong r_{am}.$$

În acest caz particulele reactantului A_1 trec în faza n și se formează zone mai mari sau mai mici de amestecuri moleculare de reactanți. Reacția chimică are loc în astfel de zone.

Urmărind metodica utilizată în celelalte două cazuri anterioare, se obțin structurile procesului în condițiile considerate și modelele macrocinetice corespunzătoare. Se remarcă, în afara modelelor simple prezentate anterior, prezența frecventă a modelelor combinate de tipul: transfer A_{1n} și reacție chimică sau transfer A_1, transfer A_2 și reacție chimică.

Încercări pentru rezolvarea problemelor referitoare la primul model combinat menționat au fost efectuate în cadrul proceselor de absorbție însoțite de reacții chimice, de către S. Hatta, D. W. Krevelen și P. Hoftyzer [7], [8].

4. Concluzii

Din analiza celor prezentate rezultă că elaborarea modelelor macrocinetice, pentru un proces chimic industrial, permite evidențierea, în anumite condiții, a formei generale a ecuației cinetice și a factorilor care influențează viteza procesului global. În acest sens modelarea macrocinetică se dovedește a fi o etapă strict necesară, preliminară descrierii cantitative a oricărui proces chimic industrial.

Pentru procesul cercetat tip dizolvare — reacție — formare și creștere de germeni, modelarea macrocinetică permite stabilirea cu claritate a căilor care trebuie adoptate în cercetare, a modului în care trebuie concepute și conduse experiențele, astfel încît datele să poată fi utilizate la scară industrială, indiferent care este procesul concret analizat.

Notații

A_1, A_2 — specie chimică reactant,
A'_1 — specie chimică produs de reacție,
A^*_1, A^*_2 — specie chimică inertă,
$[\ldots]$ — componentă sub forma fazei,
m, n, p — stări de agregare,
$r_{\text{reacție}}$, $r_{\text{amestecare}}$, $r_{f.c.g.}$, r_T — vitezele proceselor macroscopice elementare: reacție, amestecare moleculară, formare și creștere de germeni, transfer,
$-\bar{r}_{A_1}$, $-\bar{r}_{A_2}$ — viteza de consum a reactanților A_1, respectiv A_2,
n — număr de moli,
C_{A_1}, C_{A_2} — concentrații molare ale reactanților,
S — aria suprafeței de contact,
K_D — constanta vitezei procesului elementar de dizolvare,
K_R — constanta vitezei de reacție,
K_T,... — constante ale vitezei proceselor de transfer,
w — viteza procesului de formare a fazei noi,

V — volumul fazei în care apare faza nouă, saturată în A_1,
v_p — volumul unei macroparticule,
τ — durata,
ν_{A_1}, ν_{A_2} — coeficienți stoichiometrici,
$s.c.$ — suprafața de contact,
$s.s.$ — suprasaturație,
s — saturație,
K, K_1, K' — constante ale ecuațiilor cinetice,
a, b, c
V_p — volumul total al fazei noi.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C., Leonte C., Ind. chim. Belge, (C. r. du XXXVIe Congres International de Chimie Industrielle, Bruxelles, 1966), 1967, **32**, p. 409.
2. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, p. 221.
3. Calistru C., Bul. Inst. polit. Iași, 1970, **XVI (XX)**, *3—4*, (sub tipar).
4. Emmert R. E., Chem. Eng. Progr., 1954, **87**, p. 50.
5. Кишиневский М. Х., Мочалова Л. А., ЖПХ, 1959, **5**, p. 1016.
6. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*. London, 1962.
7. Hatta S., Technol. Repts., Tôhoku Univ., 1932, **10**, p. 119.
8. von Krevelen D. W., Hoftyzer P., Chem. Eng. Sci., 1953, **2**, p. 145.

MODÈLES MACROCINÉTIQUES DES PROCESSUS CHIMIQUES INDUSTRIELS

IV. Le processus chimique industriel type dissolution—réaction chimique—formation et développement des germes

(Résumé)

En continuant la série des recherches concernant des problèmes macrocinétiques, les auteurs présentent les modèles macrocinétiques du processus chimique type dissolution — réaction chimique — formation et développement des germes.

Les différents modèles macrocinétiques ont été obtenus dans ce cas en comparant, selon une méthode préalablement établie, les vitesses des processus macroscopiques élémentaires.

On aboutit à la conclusion que l'établissement des modèles macrocinétiques permets de déceler la voie à aborder pour la recherche scientifique des processus et c'est pour cela que cette étape doit précéder la description mathématique de tout processus chimique industriel.

Explication des figures

Fig. 1. — Structure générale du processus.
Fig. 2. — Structure du processus dans le cas **3.1.1.1.**
Fig. 3. — Structure du processus dans le cas **3.1.1.2.**
Fig. 4. — Structure du processus dans le cas **3.1.2.1.**
Fig. 5. — Mécanisme du processus dans le cas du transfert de A_2.
Fig. 6. — Structure du processus dans le cas **3.2.1.**
Fig. 7. — Structure du processu s dans le cas **3.2.2.**

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 66.096

A GENERAL MODEL OF SOLID—FLUID NON-CATALYTIC HETEROGENEOUS REACTIONS

BY

RADU Z. TUDOSE

1. Introduction

The kinetics of non-catalytic, heterogeneous reactions of the form

(1) $$aA_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow \text{products}$$

can be established by means of a physical model. The model should be selected so as to include all the physical and chemical processes occurring within the mass of the granule.

At present however, solid—fluid heterogeneous reactions are described by two fundamental models [1] which can be applied only to a limited number of cases. The greater part of the reactions of this type follow a different model, probably an intermediate model of the existing ones.

A model known in the literature as the model with unreacted core, has been worked out in 1955 by Yagi and Kunii [2]. According to this model the reaction starts at the outer face of the granule and as the process goes on, the outer face progresses inside the granule leaving behind it a porous layer (ash).

In 1968 Ishida and Wen [3], [4], based on the regeneration model of a catalyst granule given by Ausman and Watson [5], have suggested an improved homogeneous model. They consider that the reaction takes place in the whole mass of the granule. Since the concentration of the gaseous reactant (C_A) is higher ar the outer zone, after a certain time interval the solid reactant on the outer face will be consumed and an ash layer will appear. The conversion is completed when the reaction zone vanishes.

The existing models have a reaction zone consisting either of a zone of zero thickness, or of the whole volume of the granule, the thickness of the reaction zone being in that case equal to the radius of the granule.

The model proposed is general and includes the existing models as particular cases. It may be applied to any solid—fluid reaction, whatever the porosity of the granule, the reactivity of the components and the physical properties of the fluid reactant. The new model, like the existing ones, applies to the reaction of a single spherical granule the size of which remains unaltered during the reaction.

2. General Model Description

We consider that the characteristic feature of the model of a non-catalytic, fluid—solid chemical reaction, is the relative thickness of the reaction zone (λ_r), i.e. the ratio of the thickness of the reaction zone (δ_r) and the radius (R) of the granule. By the ,,thickness of the reaction zone'' we mean that part of the granule radius which corresponds to the variation of the concentration of the solid reactant (C_B) from its initial value down to zero.

The thickness of the reaction zone depends on the reaction velocity and the diffusion velocities of the gaseous reactant through the outer limiting layer of the granule, the ash layer and the reaction zone. Depending on these velocities, the thickness of the reaction zone may take values comprised between zero and R, $(0 \leqslant \delta_r \leqslant R)$, i.e., the relative thickness will take values between zero and one $(0 \leqslant \lambda_r \leqslant 1)$. The value of λ_r states the model which describes a solid—fluid reaction.

In the following we will present the model and the mechanism of a heterogeneous reaction in the most complex case corresponding to the range $0 < \lambda_r < 1$. Under the conditions shown in Fig. 1 the reaction occurs in three distinct stages[1]) : the formation, the shifting and the vanishing of the reaction zone.

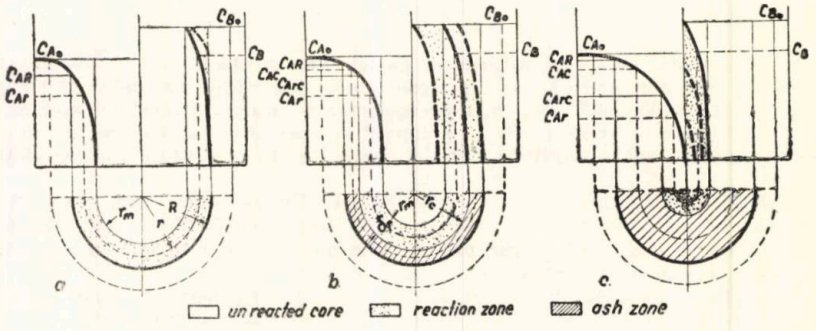


Fig. 1. — The general model (for $0 < \lambda_r < 1$).

The formation stage of the reaction zone is characterized by the co-existence of the unreacted core and the reaction zone (Fig. 1 *a*). The gaseous reactant diffuses gradually inside the granule and reacts with the solid component. Since the reaction is stronger at the outer part of the reaction zone, the solid reactant is entirely consumed at a certain moment. This marks the end of the first stage. The depth of penetration of the gaseous reactant at the end of the first stage, or more exactly the distance from

[1]) A stage is characterized by the appearance or the vanishing of a zone.

the surface of the granule to the point where the conversion of the solid reactant is null, makes up the thickness of the reaction zone.

In the second stage — the shifting stage of the reaction zone— the ash zone, the reaction zone and the unreacted core zone, are coexistent (Fig. 1 *b*). As the reaction progresses, the gaseous reactant diffuses inside the granule causing a shifting of the reaction zone in the same direction; an ash laye is formed on the outer surface. The stage starts at the moment where the concentration of the solid reactant on the outer surface of the granule becomes zero, and ends when the unreacted core vanishes.

The vanishing stage of the reaction zone is characterized by the coexistence of the ash-zone and of the reaction zone (Fig. 1 *c*). The end of this stage is marked by the complete vanishing of the reaction zone, i.e. by the complete conversion of the solid reactant.

In a porous granule, and depending on the velocity ratio of the physical and chemical processes, the relative thickness of the reaction zone may vary from zero to one, i.e., the variation curve of the concentration of the solid reactant at the end of the first stage of the reaction, may take various shapes, as shown in Fig. 2.

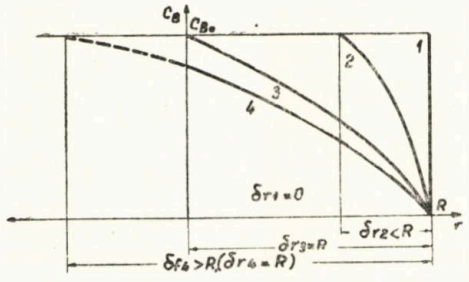


Fig. 2. — Concentration profiles of the solid reactant at the end of the first stage.

Curve *1* is obtained for a low diffusivity and quick reactions. The process occurs on a spherical surface ($\lambda_r = 0$) according to the model of Yagi and Kunii (*op. cit*).

Curve *4* is obtained for high diffusivities and slow reactions. The process occurs inside the whole mass of the granule ($\lambda_r = 1$), according to the Ausman-Watson-Ishida-Wen (AWIW) model [3], [5].

Curve *2* is characteristic for an intermediate model, where $0 < \lambda_r < 1$.

The same relative thickness of the reaction zone ($\lambda_r = 1$) corresponds to profiles *3* and *4*. For discrimination purposes we introduce a fictitious thickness, (δ_f), of the reaction zone which may take values between R and infinity. Thus, in the case of curve *4* of the concentration of the solid reactant shown in Fig. 2, the fictitious relative thickness of the reaction zone will be $\lambda_f = \delta_{f_4}/R > 1$.

In the Table 1, the models are ordered according to the value of λ_r; the Table gives also the stages of the reaction and the number of zones in the granule for all possible models of reaction.

Table 1

Table of Reaction Zones

Reaction stages	Possible zones in the granule	1	2	3	4
		Zones in the granule for different models and at different stages of the reaction			
		$\lambda_r = 0$	$0 < \lambda_r < 1$	$\lambda_r = 1$ $1 < \lambda_f < \infty$	$\lambda_r = 1$ $\lambda_f = \infty$
Formation of reaction zone	ash				
	reaction zone		//////	\\\\\\	
	unreacted core		\\\\\\		
Shifting of reaction zone	ash	\\\\\\	//////		
	reaction zone	// $\delta_r = 0$ //	\\\\\\		
	unreacted core	\\\\\\	//////		
Vanishing of reaction zone	ash		\\\\\\	//////	
	reaction zone		//////	\\\\\\	//////
	unreacted core				

For $\lambda_r = 0$ the reaction takes place in a single stage — the shifting stage of the reaction zone — where three zones are co-existing. This is the unreacted core-shrinking model.

In the range $0 < \lambda_r < 1$ the reaction takes place in three stages in accordance with the previously mentioned mechanism. The model, which is unlike any of the models existing in literature, may describe many of the reactions which are encountered in chemical engineering.

In the range $\lambda_r = 1$ or $1 < \lambda_f < \infty$, the reaction takes place in two stages; this is the improved AWIW model.

For $\lambda_f = \infty$ we obtain an ideal homogeneous model, free of concentration gradients of both reactants.

Thus, it may be concluded that the relative thickness of the reaction zone is the basic criterion for ascertaining the model which describes a non-catalytic heterogeneous reaction. Considering that, in fact, the relative thickness of the reaction zone may take values between zero and one, we may investigate three fundamental reaction models:

1° For $\lambda_r = 0$ — the heterogeneous model of Yagi and Kunii.

2° For $0 < \lambda_r < 1$ — homogeneous-heterogeneous or intermediate model.

3° For $\lambda_r = 1$ or $1 < \lambda_f < \infty$ — the homogeneous AWIW model. The case $\lambda_f = \infty$, which is an extreme case of the homogeneous model, is of no practical value.

It should be mentioned that the value of δ_r cannot constitute by itself a criterion for ascertaining the reaction model. One must consider the granule radius, since when — in a given reaction — the radius increases, a process which takes place in compliance with the homogeneous model will show a tendency to follow the homogeneous-heterogeneous model.

A modification of the velocity ratios of elementary processes during the reaction will result in a variation of the thickness of the reaction zone and possibly in a different model for describing the process as a whole.

3. Theory

The equations of the concentration profile of the two reactants for the conversion and for the reaction time at every stage may be established by making the following assumptions:

a) The chemical reaction progresses in a single granule of spherical shape.

b) The process proceeds in a quasi-steady state.

c) The chemical reaction is of the form shown in equation (1). It is of the first order with respect to the concentration of the gaseous reactant and independent of the concentration of the solid reactant.

d) The effective diffusion and mass transfer coefficients are constant during the process.

e) The thickness of the reaction zone during the displacement stage is constant.

f) The concentration of the reactant in the gaseous phase does not change during the process.

g) The distribution of the solid reactant in the mass of the granule is uniform.

The differential equations resulting from the balance sheets of the amount of reactants may be written

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left[\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] - r_A, \tag{2}$$

and

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = - r_B, \tag{3}$$

where the velocity of reaction, r_A or r_B, is given by

$$r_A = a r_B = a k_v C_{B_0} C_A. \tag{4}$$

For a quasi-steady state equation (2) reduces to

$$\frac{d^2C_A}{dr^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{dC_A}{dr} - \frac{ak_v C_{B_0}}{D_A} C_A = 0. \tag{5}$$

Equations (3) and (5) can be solved with the help of the before mentioned assumptions and the boundary conditions pertaining to each model. It should be noted that general equations taking specific forms for each model cannot be established by varying only the relative thickness of the reaction zone.

This is due in the first place to the phenomenological aspects and to the number of stages which differ from one model to another and are reflected mathematically in different boundary conditions. However, this is partly possible when the stages of two different models are similar from a phenomenological point of view, e.g. in the case of the formation and vanishing stages of the reaction zone of the homogeneous-heterogeneous and homogeneous models.

Since the mathematical treatment of the heterogeneous model [2] and of the homogeneous model [3], [4] is known, only the homogeneous-heterogeneous model will be dealt with here.

3.1. Stage 1 — Formation of the Reaction Zone

In the first stage (Fig. 1 *a*), the granule includes a reaction zone and an unreacted core. The thickness of the reaction zone increases continuously up to the end of the first stage, when the conversion of the solid reactant on the outer face of the granule is completed.

The profile of the concentrations of the gaseous reactant in the reaction zone (for $r_m < r < R$) is obtained from eq. (5) with the following boundary conditions:

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{dC_{Ar}}{dr} = k_{tA}\,(C_{A_0} - C_{Ar}) & \text{for } r = R, \\ C_{Ar} = 0 & \text{for } r = r_m. \end{cases} \tag{6}$$

The solution takes the form

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{N_{Shr}}\left\{M_{Tr}\coth\left[M_{Tr}\,(1-\lambda_m)\right] - 1\right\}} \cdot \frac{\sinh\left[M_{Tr}\,(\lambda - \lambda_m)\right]}{\lambda \sinh\left[M_{Tr}\,(1 - \lambda_m)\right]}. \tag{7}$$

At the end of the first stage when $\lambda_r + \lambda_m = 1$, eq. (7) becomes

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \dfrac{1}{N_{Shr}}\left[M_{Tr}\coth\left(M_{Tr}\,\lambda\right) - 1\right]} \cdot \frac{\sinh\left[M_{Tr}\,(\lambda - \lambda_m)\right]}{\lambda \sinh\left(M_{Tr}\,\lambda_r\right)}. \tag{8}$$

When the reaction proceeds according to the homogeneous model, $\lambda_r = 1$ and $\lambda_m = 0$, eq. (8) takes a simpler form, namely

$$(9) \qquad \frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{N_{Shr}} \left[M_{Tr} \coth M_{Tr} - 1 \right]} \cdot \frac{\sinh (M_{Tr} \lambda)}{\lambda \sinh M_{Tr}},$$

which is identical to the equation obtained by Ausman-Watson and Ishida-Wen.

Fig. 3 shows the concentration profiles of the gaseous reactant in accordance with eq. (8) for three different thicknesses of the reaction zone and for different values of the T h i e l e modulus, in the case when the resis-

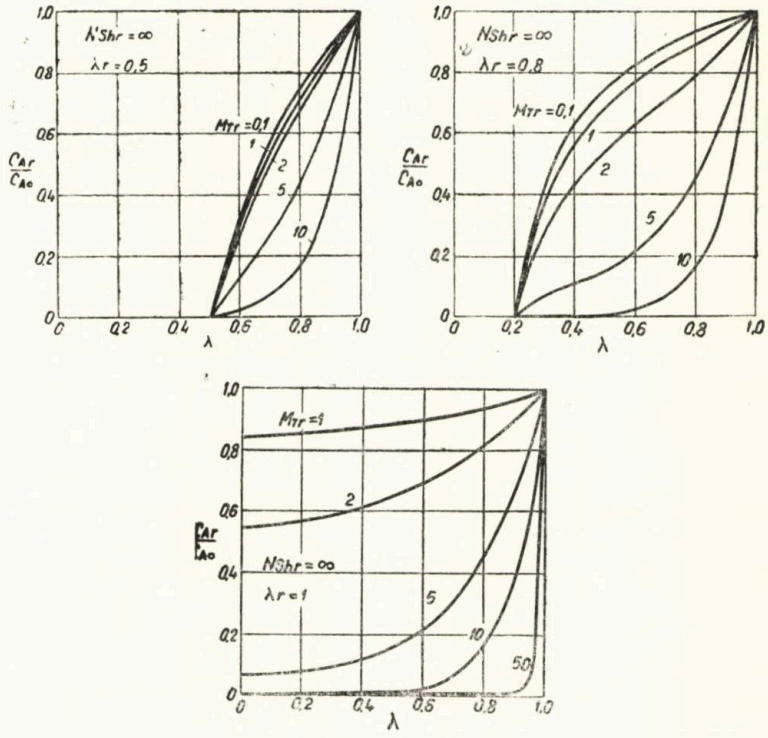


Fig. 3. — Concentration profiles of the gaseous reactant for different values of the parameter M_{Tr} and of the criterion λ_r.

tance against diffusion of the outer limiting layer is negligible ($N_{Shr} = \infty$). At high values of the Thiele modulus, the reaction becomes considerably stronger compared to the diffusion through the pores of the granule, thus leading to a decrease of the thickness of the reaction zone.

The variation of the concentration of the solid reactant as a function of time is obtained from eq. (3) and (4) with the boundary conditions

$$(10) \qquad \begin{cases} C_B = C_{B_0} & \text{for } t = 0 \quad \text{and } r = R, \\ C_B = 0 & \text{for } t = t_1 \quad \text{and } r = R. \end{cases}$$

After solving and substituting eq. (7) we obtain

$$(11) \qquad \frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \int_0^{t_{1r}} \frac{k_v C_{A_0} \, dt}{1 + \frac{1}{N_{Shr}} \{M_{Tr} \coth [M_{Tr}(1 - \lambda_m)] - 1\}} \times$$

$$\times \frac{\sinh [M_{Tr}(\lambda - \lambda_m)]}{\lambda \sinh [M_{Tr}(1 - \lambda_m)]}.$$

At the end of the first stage of the reaction $\lambda_m = 1 - \lambda_r$, $t_{1r} = t_1$ and $C_B = 0$ for $\lambda = \lambda_c = 1$. With these boundary conditions of eq. (11) we obtain the value of the integral and then the concentration

$$(12) \qquad \frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\sinh [M_{Tr}(\lambda - \lambda_m)]}{\lambda \sinh (M_{Tr} \lambda_r)},$$

which for $\lambda_r = 1$ and $\lambda_m = 0$ reduces to the equation of the homogeneous model AWIW.

The non-dimensional time required for the complete conversion in the first stage is given by $k_v C_{A_0} t_1 = \tau_1$ and from eq. (11) there results

$$(13) \qquad \tau_1 = 1 + \frac{1}{N_{Shr}} [M_{Tr} \coth (M_{Tr} \lambda_r) - 1],$$

which for $\lambda_r = 1$ becomes identical to the equation obtained for the homogeneous model AWIW.

The fraction of converted solid reactant is given by

$$x = 1 - \frac{\int_{r_m}^{R} 4\pi r^2 C_B \, dr}{\int_0^R 4\pi r^2 C_{B_0} \, dr},$$

or as a non-dimensional expression

$$(14) \qquad x = \frac{\int_{\lambda_m}^{1} \lambda^2 C_B \, d\lambda}{\int_0^1 \lambda^2 C_{B_0} \, d\lambda}.$$

Substituting the concentration of the solid reactant in the last equation and solving we obtain the conversion at the end of the first stage

$$(15) \qquad x = (1 - \lambda_r)^3 + \frac{3}{M_{Tr}^2}\left[M_{Tr} \coth (M_{Tr}\,\lambda_r) - \frac{M_{Tr}\,(1 - \lambda_r)}{\sinh (M_{Tr}\,\lambda_r)} - 1\right].$$

For $\lambda_r = 1$ we obtain the conversion for the homogeneous model

$$(16) \qquad x = \frac{3}{M_{Tr}^2}\,(M_{Tr} \coth M_{Tr} - 1).$$

3.2. Stage II — Displacement of the Reaction Zone

In the second stage of the reaction the granule includes at the same time an unreacted core, a reaction zone and an ash layer. The gaseous reactant diffuses through the ash layer and through the reaction zone causing the displacement of the latter towards the inside of the granule.

The differential equation (5) and the boundary conditions will take specific forms for each diffusion zone:

Reaction zone *Ash zone*

$$(17) \qquad \frac{d^2C_{Ar}}{dr^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{dC_{Ar}}{dr} - \frac{ak_v\,C_{B_0}}{D_{Ar}}\,C_{Ar} = 0, \qquad (19) \quad \frac{d^2C_{Ac}}{dr^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{dC_{Ac}}{dr} = 0$$

for $r_m < r < r_c$, for $r_c < r < R$,

$$(18) \quad \begin{cases} C_{Ar} = 0 & \text{for } r = r_m, \\ C_{Ar} = C_{Arc} & \text{for } r = r_c, \end{cases} \qquad (20) \quad \begin{cases} D_{Ac}\dfrac{dC_{Ac}}{dr} = k_{tA}\,(C_{A_0} - C_{Ac}) & \text{for } r = R, \\ C_{Ac} = C_{Arc} & \text{for } r = r_c. \end{cases}$$

The concentration profile of the gaseous reactant in the reaction zone is obtained from eq. (17) and the boundary conditions (18):

$$(21) \qquad \frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A_0}}\cdot\frac{\lambda_c \sinh\,[M_{Tr}\,(\lambda - \lambda_m)]}{\lambda \sinh\,(M_{Tr}\,\lambda_r)}.$$

In the same way, eq. (19) and the boundary conditions (20) give the concentration profile of the gaseous reactant in the ash zone

$$(22) \qquad \frac{C_{Ac}}{C_{A_0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A_0}}\cdot\frac{\lambda_c}{\lambda}\cdot\frac{1 - \lambda + \lambda/N_{Shc}}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{Shc}} + \frac{1 - \lambda_c/\lambda}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{Shc}}.$$

For the interface between the two diffusion zones in a quasi-steady state, we may write

$$D_{Ar}\frac{dC_{Ar}}{d\gamma} = D_{Ac}\frac{dC_{Ac}}{d\gamma}\,. \tag{23}$$

Differentiating eq. (21) and (22) and substituting in eq. (23) we obtain the concentration of the gaseous reactant at the interface as a function of λ_c:

$$\frac{C_{Acr}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1+\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1-\lambda_c+\frac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right)\{M_{T\gamma}\,\lambda_c \coth\left[M_{T\gamma}\,(\lambda_c-\lambda_m)\right]-1\}}\,. \tag{24}$$

Substituting eq. (24) in eq. (21) and (22) we obtain the distribution of the concentration of the reactant A as a function of λ_c and λ_γ only.

The repartition of the concentration of the solid reactant in the reaction zone is obtained from

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = \left(\frac{C_B}{C_{B_0}}\right)_{\tau_1} - \int_{\tau_1}^{\tau_{2r}} \frac{C_{Ar}}{C_{A_0}}\,d\tau\,; \tag{25}$$

these follows after replacing the concentration of the gaseous reactant from eq. (21) and (24):

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\sinh\left[M_{T\gamma}\,(\lambda-\lambda_m)\right]}{\lambda\,\sinh\,(M_{T\gamma}\,\lambda_\gamma)} - \frac{\sinh\left[M_{T\gamma}\,(\lambda-\lambda_m)\right]}{\lambda}\times$$

$$\times\int_{\tau_1}^{\tau_{2r}} \frac{\frac{\lambda}{\sinh\left[M_{T\gamma}\,(\lambda_c-\lambda_m)\right]}\,d\tau}{1+\frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1-\lambda_c+\frac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right)\{M_{T\gamma}\,\lambda_c \coth\left[M_{T\gamma}\,(\lambda_c-\lambda_m)\right]-1\}}\,. \tag{26}$$

For $C_B = 0$ and $\lambda = \lambda_c$ we obtain the value of the integral and the concentration profile:

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\lambda_c\,\sinh\left[M_{T\gamma}(\lambda-\lambda_m)\right]}{\lambda\,\sinh\,(M_{T\gamma}\,\lambda_\gamma)}\,. \tag{27}$$

At the end of the second stage, for $\lambda_c = \lambda_\gamma$ and $\lambda_m = 0$, eq. (27) takes the simplified form:

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\lambda_\gamma\,\sinh\,(M_{T\gamma}\,\lambda)}{\lambda\,\sinh\,(M_{T\gamma}\,\lambda_\gamma)}\,. \tag{28}$$

The conversion time in the second stage of the reaction is obtained from

$$\tau_{2r} = \tau_1 + \int_1^{\lambda_c} \frac{d\tau}{d\lambda_c} d\lambda_c \quad . \tag{29}$$

The relation between τ and λ_c results by differentiating eq. (26) and putting $C_B = 0$ for $\lambda = \lambda_c$:

$$\frac{d\tau}{d\lambda_c} = \frac{1}{\lambda_c}\left\{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \lambda_c + \frac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right)[M_{Tr}\,\lambda_c \coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - 1]\right\}. \tag{30}$$

Substituting eq. (30) in eq. (29) and integrating we obtain

$$\begin{aligned}\tau_{2r} = {} & 1 + \frac{1}{N_{Shr}}[M_{Tr}\coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - 1] + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\ln\lambda_c + \\ & + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}(1-\lambda_c)\left\{\left[\frac{1+\lambda_c}{2}\left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right) - 1\right]M_{Tr}\coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - \left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right)\right\}.\end{aligned} \tag{31}$$

At the beginning of stage II, $\lambda_c = 1$, eq. (31) reduces to eq. (12), while at the end of the stage, $\lambda_c = \lambda_r$ and $\lambda_m = 0$, it takes the form

$$\begin{aligned}\tau_2 = {} & 1 + \frac{1}{N_{Shr}}[M_{Tr}\coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - 1] + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right)\ln\lambda_r + \\ & + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}(1-\lambda_r)\left\{\left[\frac{1+\lambda_r}{2}\left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right) - 1\right]M_{Tr}\coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - \left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right)\right\}.\end{aligned} \tag{32}$$

The conversion of the solid reactant in the second stage of the reaction is obtained from

$$x = 1 - \frac{\int_{\lambda_m}^{\lambda_c} \lambda^2 C_B\, d\lambda}{\int_0^1 \lambda^2 C_{B_0}\, d\lambda}. \tag{33}$$

Substituting eq. (27) in eq. (33) and integrating there follows

$$\begin{aligned}x = {} & 1 - [\lambda_c^3 - (\lambda_c - \lambda_r)^3] + \frac{3\lambda_c}{M_{Tr}^2}\left\{M_{Tr}\,\lambda_c \coth(M_{Tr}\,\lambda_r) - \right. \\ & \left. - \frac{M_{Tr}(\lambda_c - \lambda_r)}{\sinh(M_{Tr}\,\lambda_r)} - 1\right\},\end{aligned} \tag{34}$$

i.e. at the end of stage II, for $\lambda_m = 0$ and $\lambda_c = \lambda_r$:

$$x = 1 - \lambda_r^3 + \frac{3\lambda_r}{M_{Tr}^2}\left[M_{Tr}\,\lambda_r \coth\left(M_{Tr}\,\lambda_r\right) - 1\right]. \tag{35}$$

3.3. Stage III — Vanishing of the Reaction Zone

At this stage the mass of the granule consists of an ash zone and a reaction zone. The gaseous reactant diffuses through the outer ash layer into the reaction zone where it is consumed bringing about a shrinking of the latter.

The concentration profiles of the gaseous reactant in the two zones is obtained from the differential eq. (17) (for $0 < r < r_c$) and eq. (19) with the boundary conditions (18) and (20).

For stage III the first boundary condition of (17) is replaced by $\mathrm{d}C_{Ar}/\mathrm{d}r = 0$ when $r = 0$. Solving the equations we obtain for the reaction zone

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A_0}} \cdot \frac{\lambda_c \sinh\left(M_{Tr}\,\lambda\right)}{\lambda \sinh\left(M_{Tr}\,\lambda_c\right)} \tag{36}$$

and for the ash zone:

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A_0}} = \frac{C_{Arc}}{C_{A_0}} \cdot \frac{\lambda_c}{\lambda} \cdot \frac{1 - \lambda + \lambda/N_{Shc}}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{Shc}} + \frac{1 - \lambda_c/\lambda}{1 - \lambda_c + \lambda_c/N_{Shc}}. \tag{37}$$

The last two equations are identical to those obtained by Ishida and Wen [3] for stage II of the homogeneous model. This was to be expected since stage II of the homogeneous model or stage III of the homogeneous-heterogeneous model are characterized by the disappearance of the reaction zone.

Differentiating eq. (36) and eq. (37) with respect to the radius and substituting in eq. (23) we obtain the concentration of the reactant A at the interface of the zones:

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + \dfrac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\left(1 - \lambda_c + \dfrac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right)\left[M_{Tr}\,\lambda_c \coth\left(M_{Tr}\,\lambda_c\right) - 1\right]}. \tag{38}$$

The concentration of the solid reactant results from

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = \left(\frac{C_B}{C_{B_0}}\right)_{\tau_2} - \int_{\tau_2}^{\tau_{3r}} \frac{C_{Ar}}{C_{A_0}}\,\mathrm{d}\tau. \tag{39}$$

Substituting eq. (36) and (38) in eq. (39) we obtain

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\lambda_r \sinh (M_{T_r} \lambda)}{\lambda \sinh (M_{T_r} \lambda_r)} - \frac{\sinh (M_{T_r} \lambda)}{\lambda} \times$$

$$\times \int_{\tau_2}^{\tau_{3r}} \frac{\dfrac{\lambda_c}{\sinh (M_{T_r} \lambda_c)} \, d\tau}{1 + \dfrac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \lambda_c + \dfrac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right) [M_{T_r} \lambda_c \coth (M_{T_r} \lambda_c) - 1]}. \tag{40}$$

For $C_B = 0$ at $\lambda = \lambda_c$ the last equation supplies the value of the integral and hence the concentration profile of the solid reactant:

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{\lambda_c \sinh (M_{T_r} \lambda)}{\lambda \sinh (M_{T_r} \lambda_c)}. \tag{41}$$

The equation is identical to that obtained for the homogeneous mode noting that here λ_c takes values between λ_r and zero.

Hence, the conversion time in the third stage of the reaction is

$$\tau_{3r} = \tau_2 + \int_{\lambda_r}^{\lambda_c} \frac{d\tau}{d\lambda_c} \, d\lambda_c. \tag{42}$$

Differentiating eq. (40) we obtain for $C_B = 0$ and $\lambda = \lambda_c$:

$$\frac{d\tau}{d\lambda_c} = -\frac{1}{\lambda_c} [M_{T_r} \lambda_c \coth (M_{T_r} \lambda_c) - 1] \times$$

$$\times \left\{1 + \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \lambda_c + \frac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right) [M_{T_r} \lambda_c \coth (M_{T_r} \lambda_c) - 1]\right\}. \tag{43}$$

Substituting eq. (43) in eq. (42) and integrating we obtain the conversion time expressed by the relation:

$$\tau_{3r} = \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right) \left[1 + \ln \frac{\lambda_c \sinh (M_{T_r} \lambda_r)}{\sinh (M_{T_r} \lambda_c)}\right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right) (\lambda_r^2 - 1) M_{T_r} \coth (M_{T_r} \lambda_r) +$$

$$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \lambda_c + \frac{\lambda_c}{N_{Shc}}\right) M_{T_r} \lambda_c \coth (M_{T_r} \lambda_c) +$$

$$+ \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right) \left[\lambda_c - \frac{M_{Tr}^2}{3} (\lambda_r^3 - \lambda_c^3)\right] + \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} M_{Tr}^2 (\lambda_r^2 - \lambda_c^2). \tag{44}$$

At the end of the reaction, when $\lambda_c \to 0$, we obtain

$$\tau_3 = \lim_{\lambda_c \to 0} \tau_{3r} = 1 + \left(1 - \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\right) \ln \frac{\sinh (M_{Tr}\, \lambda_r)}{M_{Tr}} +$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(1 - \frac{1}{N_{Shc}}\right) (\lambda_r^2 - 1)\, M_{Tr} \coth (M_{Tr}\, \lambda_r) + \tag{45}$$

$$+ \frac{M_{Tr}^2\, \lambda_r^2}{6} \cdot \frac{D_{Ar}}{D_{Ac}} \left(3 - 2\lambda_r + \frac{2\lambda_r}{N_{Shc}}\right).$$

The conversion of the solid reactant in the third stage of the reaction is expressed by

$$x = 1 - \frac{\int_0^{\lambda_c} \lambda^2 C_B \, d\lambda}{\int_0^1 \lambda^2 C_{B_0} \, d\lambda}. \tag{46}$$

Substituting eq. (41) in eq. (46) and integrating we obtain

$$x = 1 - \lambda_c^3 + \frac{3\lambda_c}{M_{Tr}^2} [M_{Tr}\, \lambda_c \coth (M_{Tr}\, \lambda_c) - 1]. \tag{47}$$

The last equation is identical to that obtained by Ausman and Watson [5] and Ishida and Wen [3] for the homogeneous model.

4. Discussion

The evolution of a chemical reaction according to the homogeneous-heterogeneous or intermediate model is met with in the combustion of large pieces of wood. During the combustion process there are obviously three zones: an inner zone of unburnt wood surrounded by a combustion zone, covered by an outer layer of friable ash. In the combustion of very small wood particles the process takes place according to the homogeneous model. The experimental proof of a chemical process, the evolution of which takes place according to the homogeneous-heterogeneous model is thus obvious.

There is however a problem which has not been elucidated in the present work namely the relationship between the thickness of the reaction zone, the diffusion coefficients through the limiting outer film, the ash layer and the reaction zone, and the constant of the reaction velocity. With certain approximations it has been found that the thickness of the

reaction zone is inversely proportional to the square of the Thiele modulus and this corresponds qualitatively to the graphical representations shown in Fig. 3. A strong interdependence between the thickness of the reaction zone and the Thiele modulus was to be expected since the latter compares two basic parameters of the process : the constant of the velocity of reaction and the effective coefficient of diffusion through the ash layer or the reaction zone.

During the reaction changes are occurring such as the apparition or the disappearance of certain zones as well as the variation of the zone thickenesses, which alter the relationship between the velocities of the elementary processes and hence bring about a change of the thickness of the reaction zone.

It has not been possible to take into account these alterations in the mathematical analysis of the model.

The general model which is proposed covers all the ways in which a non-catalytic solid—fluid reaction may develop. The relative thickness of the reaction zone is the basic criterion for establishing the reaction model.

Notations

a — non-dimensional stoechiometric coefficient,
C_A — concentration of gaseous reactant, [mol/L³],
C_{A_0} — in the gaseous mass, [mol/L³],
C_{Ac} — in the ash layer, [mol/L³],
C_{Ar} — in the reaction zone, [mol/L³],
C_{Arc} — at the interface between the ash and the reaction zone, [mol/L³]
C_{AR} — at the surface of granule, [mol/L³],
C_B — concentration of the solid reactant, [mol/L³],
C_{B_0} — initial concentration, [mol/L³],
D_A — effective coefficient of diffusion, [L³/T],
D_{Ac} — in the ash layer, [L²/T],
D_{Ar} — in the reaction zone, [L²/T],
k_{tA} — coefficient of mass transfer through the outer boundary film, [L/T],
k_v — constant of the velocity of reaction referred to the volume, [L³/mol T],
$M_{Tc} = R\sqrt{(ak_v C_{B_0})/D_{Ac}}$ — Thiele's modulus for the ash zone,
$M_{Tr} = R\sqrt{(ak_v C_{B_0})/D_{Ar}}$ — Thiele's modulus for the reaction zone,
$N_{Shc} = (k_{tA} R)/D_{Ac}$ — non-dimensional, fictitious Sherwood's number for the ash zone,
$N_{Shr} = (k_{tA} R)/D_{Ar}$ — non-dimensional, fictitious Sherwood's number for the reaction zone,
r — distance from the centre of the sphere, [L],
r_c — radius at the limit between the reaction and the ash zones, [L],
r_m — radius at the limit between the unreacted core and the reaction zone, [L],
r_A — velocity of reaction for the gaseous reactant, [mol/L³T],
r_B — velocity of reaction for the solid reactant, [mol/L³T],
R — radius of granule, [L],

t — time, [T],
t_{1r}, t_{2r}, t_{3r} — current time for the three reaction stages respectively, [T],
t_1, t_2, t_3 — total time required for the three reaction stages respectively, [T],
x — conversion of the solid reactant,
δ_f — fictitious thickness of the reaction zone, [L],
δ_r — thickness of the reaction zone, [L]
τ — time, [non-dimensional].
$\tau_{1r}, \tau_{2r}, \tau_{3r}$ — current time for the three reaction stages respectively, [non-dimensional],
τ_1, τ_2, τ_3 — total time required for the three reaction stages respectively, [non-dimensional],
$\lambda = r/R$,
$\lambda_c = r_c/R$,
$\lambda_m = r_m/R$ — relative thickness of the unreacted core, [non-dimensional],
$\lambda_r = \delta_r/R$ — relative thickness of the reaction zone, [non-dimensional].

Received the 5 VI 1969

Polytechnic Institute of Jassy,
Department of Natural and
Synthetic Polymers

REFERENCES

1. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*. Chap. **12**, John Wiley and Sons, 1965.
2. Yagi S., Kunii D., *Fifth Symposium* (International) *on Combustion*. Reinhold, New York, 1955, p. 231.
3. Ishida M., Wen C. Y., A.I. Ch. E. Jl., 1968, **14**, p. 311.
4. Wen C. Y., Ind. Eng. Chem., 1968, **9**, p. 34.
5. Ausman J. M., Watson C. C., Chem. Eng. Sci., 1962, **17**, p. 323.

UN MODEL GENERAL AL REACŢIILOR NECATALITICE ETEROGENE SOLID — FLUID

(Rezumat)

Se propune un model general pentru reacţii solid—fluid necatalitice. Criteriul general care permite stabilirea modelului şi mecanismului după care se desfăşoară o reacţie eterogenă îl constituie grosimea relativă a zonei de reacţie. S-a arătat că grosimea relativă a zonei de reacţie (λ_r) poate avea valori cuprinse în intervalul [0, 1]. Funcţie de valoarea acestei grosimi se pot deosebi trei modele de reacţie: a) pentru $\lambda_r = 0$ — modelul eterogen a lui Yagi şi Kunii, b) pentru $0 < \lambda_r < 1$ — modelul omogen-eterogen sau intermediar şi c) pentru $\lambda_r = 1$ — modelul omogen AWIW. Se prezintă o analiză detaliată a modelului omogen-eterogen.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Modelul general (pentru $0 < \lambda_r < 1$).
Fig. 2. — Profilul concentraţiilor reactantului solid la sfirşitul primului stadiu.
Fig. 3. — Profilul concentraţiilor reactantului gazos funcţie de grosimea relativă a zonei de reacţie, pentru diferite valori ale parametrului M_r.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

Ç. Z. 545.33; 661.635.5; 661.643.5/.53; 546.284

DETERMINAREA INDIRECTĂ POLAROGRAFICĂ A CANTITĂŢILOR SUBMICROGRAME DE FOSFAT, ARSENIAT ŞI SILICAT ÎN AMESTEC

DE

Al. DUCA, GH. MOROI şi MARIA CARAMLĂU

Comunicare prezentată la Conferinţa Republicană de Chimie Analitică, Constanţa, 24—28 septembrie 1969

1. Introducere

În vederea determinării cantităţilor mici de fosfat, arseniat, silicat etc. din diferite materiale sînt bine cunoscute posibilităţile bazate pe formarea şi proprietăţile heteropolimolibdaţilor (HPMo), care se determină sub formă neredusă sau redusă, în fază apoasă sau după extracţie prealabilă în solvenţi sau amestecuri de solvenţi organici.

Majoritatea lucrărilor şi studiilor referitoare la aplicabilitatea HPMo în chimia analitică sînt menţionate în articolele de sinteză ale lui M. Jean [1]...[3], F. Umland şi G. Wünsch [4].

Metodele analitice cu aplicabilitate practică (în special colorimetrice şi polarografice) pentru determinarea fosfaţilor, arseniaţilor şi silicaţilor se împart în metode directe şi indirecte. Acestea din urmă se bazează pe determinarea molibdenului din HPMo, după extracţia şi descompunerea HPMo. Avînd în vedere raportul Mo:P(Si) = 12 şi Mo:As = 10, precum şi sensibilitatea metodelor analitice pentru determinarea molibdatului, rezultă imediat că sensibilitatea metodelor indirecte este de cel puţin 10 ori mai mare decît cea a metodelor directe.

Condiţiile principale pentru realizarea unor metode indirecte sînt: a) selectivitatea extracţiei HPMo dorit şi b) extracţia practic nulă a molibdatului necombinat sau posibilitatea îndepărtării lui prin spălare cu o soluţie de spălare potrivită.

Ultima condiţie în cele mai multe cazuri complică metoda de determinare, mărindu-i durata; aceasta însă se compensează prin creşterea sensibilităţii, ceea ce este absolut necesar în cazul determinării concentraţiilor foarte mici.

Pentru separarea şi concentrarea fosfatului şi silicatului se dovedesc a fi corespunzători (ca HPMo) următorii solvenţi: eterul etilic pentru fosfat şi amestecul de pentanol şi eter etilic (1:5) pentru silicat. În acest mod Thomas, Hurford şi Boltz [5] au separat şi determinat indirect fosforul şi siliciul prin spectrofotometrie în UV şi spectrometrie de absorbţie atomică în concentraţie de 0,05...0,5 ppm P şi 0,1...0,5 ppm Si.

În legătură cu determinările polarografice directe ale HPMo (ai P, As, Si) în literatură sînt cunoscute cîteva lucrări [6]...[11].

Posibilitatea determinării polarografice indirecte (extracția și descompunerea HPMo și determinarea polarografică a Mo) a fost semnalată încă din 1956 [12], [13], cu ocazia studiilor cromatografice ale HPMo și HPW.

Pînă în prezent s-au elaborat metode pentru: a) determinarea indirectă polarografică a fosfatului, după extracția acidului fosfomolibdenic (PMo) în acetat de butil [14]; b) determinarea indirectă polarografică a fosfatului și arseniatului în prezența silicatului, după extracția PMo în amestec cloroform + *n*-butanol (6:4) și a AsMo în amestec cloroform + *n*-butanol + acetonă (7:3:3) [15].

În lucrarea de față prezentăm rezultatele obținute de noi în legătură cu posibilitatea determinării polarografice indirecte a fosfatului și silicatului în amestec și a fosfatului, arseniatului și silicatului în amestec, în cantități de ordinul submicrogramelor.

2. Determinarea fosfatului și silicatului în amestec în prezența arseniatului

Pentru formarea, extracția și spălarea PMo și SiMo s-au folosit în general condițiile stabilite de Thomas și colaboratorii (*op. cit.*).

Formarea PMo și SiMo s-a realizat la o concentrație 0,12 *N* în HCl și la o concentrație de 0,8% în molibdat de amoniu.

Extracția PMo s-a efectuat cu eter etilic după ce concentrația în HCl a fost adusă la 1*N*, iar a SiMo cu amestec pentanol + eter etilic (1 : 5), după ce concentrația în HCl a fost adusă la 2*N*. S-a constatat că o singură extracție asigură separarea practic completă a HPMo respectivi.

Spălarea extractelor organice, pentru îndepărtarea excesului de molibdat și a altor HPMo formați eventual, s-a efectuat cu o soluție de aproximativ 1*N* de HCl. Întrucît noi am executat agitarea manuală a fost necesar să mărim timpul de agitare la 3 min, la extracție și la spălarea extractului organic, și la 1 min, la descompunerea HPMo și reextracția în fază apoasă a molibdatului. De asemenea, a fost necesar să se mărească volumul soluției de spălare la 50 ml.

Pentru a nu se produce o modificare a volumului sau a compoziției extractului organic, soluția pentru spălarea PMo a fost saturată cu eter etilic, iar cea pentru spălarea SiMo a fost saturată cu eter etilic și pentanol.

Descompunerea HPMo respectivi și reextracția lor în faza apoasă s-a efectuat cu o soluție 1*N* de NaOH care este mai eficientă decît soluția tampon recomandată de autorii citați.

3. Partea experimentală

Determinările polarografice ale molibdatului s-au efectuat cu un polarograf LP—60 cu înregistrare, în intervalul 0,0...1,0 V, $S = 1/200$, $t = 23\,^{\circ}C$, $m^{2/3}t^{1/6} = 2{,}610$. Ca soluție de bază s-a folosit HNO_3 4*M* + + NH_4NO_3 4*M* + H_2O (1 : 2 : 3 în vol.). Îndepărtarea oxigenului din soluție s-a efectuat prin barbotare de azot timp de 10 min.

S-a constatat că prezența cantităților de fosfat, arseniat și silicat pînă la raportul Mo:P (As, Si) = 4 nu jenează determinarea polarografică a molibdatului.

3.1. Reactivi

Toți reactivii folosiți au fost *pentru analiză*. Pentru prepararea soluțiilor și diluarea lor s-a utilizat apă bidistilată.

Acid clorhidric conc., $d = 1{,}19$.
Acid clorhidric, soluție $1{,}2N$.
Molibdat de amoniu, soluție 10% în apă bidistilată.
Hidroxid de sodiu, soluție $1N$.
Soluție de bază, NHO_3 $4N$ + NH_4NO_3 $4N$ + apă (1:2:3 în vol.).
Eter etilic.
Pentanol + eter etilic (1:5).
Soluție $1N$ de HCl saturată cu eter etilic.
Soluție $1N$ de HCl saturată cu pentanol și eter etilic.

3.2. Separarea și determinarea fosfatului în prezența silicatului

Într-o pîlnie de separare de 100 ml se introduce proba sau soluția de analizat conținînd pînă la 15 μg P sub formă de fosfat și pînă la 15 μg Si sub formă de silicat și nu mai mult de 50 μg As sub formă de arseniat, și se diluează la 20 ml cu apă bidistilată. Se introduc 2,5 ml soluție $1{,}2N$ de HCl și apoi 2 ml soluție 10% de molibdat de amoniu. Se agită și se lasă în repaos 10 min pentru formarea completă a HPMo respectivi.

Se introduc apoi 2,5 ml HCl conc., se agită și se lasă în repaos 5 min, după care PMo se extrage cu 20 ml dietileter, agitînd energic 3 min. După separarea fazelor, faza apoasă conținînd SiMo se trece într-o altă pîlnie de separare. Faza organică se spală de două ori cu cîte 50 ml soluție de HCl $1N$ saturată cu eter etilic, agitînd de fiecare dată cîte 3 min, pentru îndepărtarea molibdatului necombinat și a unor HPMo eventual extrași.

Se introduc apoi în pîlnia de separare 15 ml soluție $1N$ de NaOH și se agită 1 min pentru a descompune PMo și a trece Mo corespunzător în faza apoasă.

După separarea fazelor, faza apoasă se trece într-un flacon cotat de 50 ml. Se execută o nouă extracție cu 7,5 ml soluție $1N$ de NaOH, agitînd 1 min, și faza apoasă se trece în același flacon cotat. Se completează conținutul flaconului cotat la marcă cu apă și se omogenizează. Din soluția obținută se izolează 1 ml într-un vas polarografic, se adaugă 4 ml soluție de bază, se îndepărtează oxigenul barbotînd prin soluție azot timp de 10 min și se polarografiază între 0,0...1,0 V, cu o sensibilitate de 1/200.

3.3. Separarea și determinarea silicatului

În pîlnia de separare cu faza apoasă de la separarea PMo, se introduc 2,5 ml HCl conc., se agită și se lasă în repaos 5 min. Se extrage SiMo cu 10 ml amestec pentanol + eter etilic (1:5) agitînd energic 3 min. După

separarea fazelor, faza apoasă se îndepărtează iar faza organică conţinînd SiMo se spală de două ori cu cîte 50 ml soluţie 1*N* de HCl saturată cu pentanol şi eter etilic, agitînd de fiecare dată cîte 3 min. Mai departe se procedează ca la determinarea fosfatului.

Întrucît rezultatele obţinute prin această metodă sînt practic identice cu cele ale metodei expuse în cele ce urmează, ele sînt prezentate simultan.

3.4. Determinarea fosfatului, arseniatului şi silicatului în amestec

Pe baza lucrării noastre anterioare [15] şi a rezultatelor obţinute la determinarea fosfatului şi silicatului, prezentate mai sus, am ajuns la concluzia că se poate institui o metodă pentru determinarea indirectă polarografică a fosfatului, arseniatului şi silicatului dintr-un amestec al lor, după separarea HPMo respectivi, cu ajutorul unor amestecuri de solvenţi corespunzătoare, reextragerea molibdatului din amestecurile de solvenţi cu o soluţie alcalină şi determinarea acestuia polarografic.

Condiţiile optime pentru formarea HPMo (P, As, Si) sînt următoarele: aciditatea soluţiei 0,2*N* în HCl şi concentraţia 0,1% în molibdat de amoniu.

În aceleaşi condiţii PMo se extrage pratic total printr-o singură extracţie cu un amestec butanol şi cloroform (4:6).

Pentru extracţia AsMo la aciditatea de 0,2*N* în HCl, concentraţia optimă în molibdat de amoniu este de 0,4%. În aceste condiţii extracţia AsMo este practic totală printr-o singură extracţie cu un amestec de *n*-butanol, cloroform şi acetonă (3:7:3).

Pentru extracţia SiMo aciditatea soluţiei se aduce la 2*N* în HCl iar concentraţia molibdatului se aduce la 0,8%. În aceste condiţii SiMo se extrage practic complet printr-o singură extracţie cu un amestec de pentanol şi eter etilic (1:5).

Spălarea extractelor organice conţinînd PMo şi AsMo se efectuează cu o soluţie 1*N* de HNO_3 saturată cu solvenţii corespunzători, iar a extractului organic conţinînd SiMo cu o soluţie 1*N* de HCl saturată de asemenea cu amestecul de solvenţi pentru SiMo. Dacă se execută o spălare a extractului cu PMo şi cîte două spălări ale extractelor cu AsMo şi respectiv SiMo cu cîte 50 ml soluţie de spălare, agitînd de fiecare dată cîte 3 min, practic tot molibdatul necombinat extras este îndepărtat din extractele organice.

Pentru descompunerea completă a HPMo respectivi şi extragerea molibdatului corespunzător în faza apoasă se foloseşte o soluţie 1*N* de NaOH. În acest scop, pentru PMo şi AMo se execută cîte o singură extracţie cu 10 ml soluţie de NaOH, agitînd 1 min, iar pentru SiMo se execută două extracţii cu 15 şi respectiv 7,5 ml soluţie de NaOH. În aceste condiţii practic tot molibdatul din faza organică, corespunzător HPMo, este trecut în fază apoasă.

În afara reactivilor menţionaţi la metoda precedentă, se folosesc şi următorii:

Molibdat de amoniu, soluţie 2% în apă bidistilată.

n-butanol și cloroform (4:6)pentru extracția PMo (solvent *A*).

n-butanol, cloroform și acetonă (3:7:3) pentru extracția AsMo (solvent *B*).

Soluție de spălare pentru PMo: 60 ml *n*-butanol și 40 ml HNO_3 conc. se diluează la 1 1 cu apă distilată (soluție de spălare *A*).

Soluție de spălare pentru AsMo: 60 ml butanol, 140 ml acetonă și 10 ml HCl conc. se diluează la 1 1 cu apă distilată (soluție de spălare *B*).

Acetonă.

Butanol.

3.5. Separarea și determinarea fosfatului în prezența arseniatului și silicatului

Într-o pîlnie de separare de 100 ml se introduc 15 ml soluție de analizat care conține cel mult 15 μg P ca fosfat, 15 μg As ca arseniat și 15 μg Si ca silicat, apoi 3,75 ml soluție 1,2*N* de HCl, 1 ml butanol și 4 ml solvent *A* și se agită 3 min. Faza organică se înlocuiește cu 10 ml solvent *A*, se introduc 1,2 ml soluție 2% molibdat de amoniu și imediat se agită 3 min.

Extractul organic se trece într-o pîlnie de separare de 100 ml. Se introduc 50 ml soluție de spălare *A* și se agită 3 min pentru a extrage în faza apoasă tot molibdatul necombinat și alți heteropoliacizi decît PMo care rămîne în faza organică. Extractul organic cu PMo se trece într-o pîlnie de separare de 50 ml, se introduc 10 ml soluție 1*N* de NaOH și se agită 1 min pentru a extrage complet PMo în faza apoasă. Din soluția apoasă se ia 1 ml într-un vas polarografic, se adaugă 4 ml soluție de bază, se îndepărtează oxigenul prin barbotare de azot timp de 10 min și se polarografiază între 0,0...1,0 V cu sensibilitatea de 1/200.

3.6. Separarea și determinarea arseniatului în prezența silicatului

Soluția apoasă rămasă după extracția PMo se extrage de două ori cu cîte 5 ml solvent *A*, agitînd timp de 3 min la fiecare extracție, pentru îndepărtarea PMo eventual neextras. Se adaugă apoi 3,5 ml soluție 2% molibdat de amoniu, 2,8 ml acetonă și se extrage AsMo prin agitare timp de 3 min cu 10 ml solvent *B*. Extractul organic se trece într-o pînie de separare de 100 ml și se spală de două ori cu cîte 50 ml soluție de spălare *B*, agitînd de fiecare dată cîte 3 min. În acest mod molibdatul și alți compuși ai acestuia sînt trecuți în soluția de spălare în timp ce întreaga cantitate de AsMo rămîne în faza organică. Această fază se trece apoi într-o pîlnie de separare de 50 ml. Se introduc 10 ml soluție 1*N* de NaOH și se lucrează în continuare ca la determinarea fosfatului.

3.7. Separarea și determinarea silicatului

Soluția apoasă rămasă după extracția AsMo se extrage de două ori cu cîte 5 ml solvent *B* agitînd timp de 3 min la fiecare extracție pentru îndepărtarea AsMo rămas eventual neextras. Se adaugă apoi 1,3 ml soluție

10% de molibdat de amoniu și 5 ml HCl conc., se agită și se lasă soluția să stea 10 min. Se extrage apoi SiMo cu 10 ml amestec de pentanol și eter (1:5) agitînd timp de 3 min. După separarea fazelor se elimină faza apoasă iar faza organică se spală de două ori cu cîte 50 ml soluție de spălare pentru SiMo agitînd de fiecare dată cîte 3 min, pentru îndepărtarea completă a molibdatului extras împreună cu SiMo, care rămîne în faza organică. Apoi, în pîlnia de separare cu faza organică se introduc 15 ml soluție 1*N* de NaOH, se agită 1 min pentru descompunerea SiMo și extragerea molibdatului corespunzător în faza apoasă, care se trece într-un flacon cotat de 50 ml. Se repetă extracția cu 7,5 ml NaOH care apoi se introduc în același flacon cotat. Se completează soluția din flaconul cotat la marcă cu apă distilată. Din soluția aceasta se izolează 1 ml într-un vas polarografic și se procedează mai departe ca la determinarea fosfatului.

În tabelul 1 sînt date înălțimile undelor polarografice la sensibilitatea 1/200, corespunzătoare diferitelor concentrații în μg element/ml extract alcalin. Valorile din tabel reprezintă media a 5...6 determinări, iar erorile respective sînt calculate față de valoarea medie la fiecare serie de determinări.

Tabelul 1

Element de dozat	Concentrație μg/ml	h_{Mo} mm	Eroare %
P	0	0	5...7
	0,1	42	
	0,2	81	
	0,3	120	
As	0	13	5...6
	0,1	20	
	0,2	27	
	0,3	34	
Si	0	51	5...7
	0,1	95	
	0,2	137	
	0,3	179	
	0,4	219	

Cu aceste date s-au trasat curbele de etalonare pentru determinarea fosforului, arsenului și siliciului prin metodele propuse de noi. Curbele de etalonare pentru arsen și siliciu nu trec prin origine, datorită existenței acestor elemente în reactivii folosiți. De aceea, la schimbarea reactivilor trebuie construite noi curbe de etalonare.

Dacă se reprezintă curbele pentru siliciu, fosfor şi arsen la aceeaşi scară (fig. 1) se observă că sensibilitatea descreşte în ordinea creşterii masei atomice: Si (28), P(31), As (75).

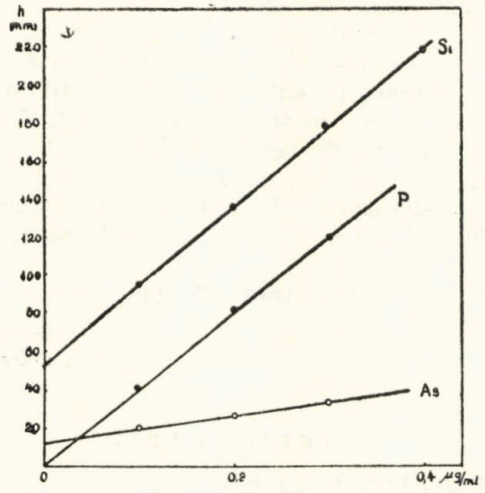


Fig. 1. — Curbele etalon pentru Si, P şi As.

Cantităţile de fosfor, arsen şi siliciu din probele de dozat se calculează după aceste curbe etalon. Comparînd extracţia PMo, SiMo şi AsMo din curbele etalon cu aceea pentru cantităţi corespunzătoare de molibden (din Na_2MoO_4), se constată că extracţia acestor trei elemente este de 95...96%, respectiv, practic cantitativă.

3.8. Influenţa unor ioni însoţitori

Noi am urmărit în special influenţa exercitată de următori ioni asupra extracţiei şi determinărilor polarografice: Fe^{3+}, VO_3^-, WO_4^{2-}, ZrO^{2+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}, Ge^{4+}. Dintre aceştia, WO_4^{2-}, ZrO^{2+} şi Ce^{4+} influenţează determinările chiar în concentraţia sub 1 µg/ml şi deci trebuie să fie absenţi. Fe^{3+} şi Ti^{4+} în concentraţie sub 100 µg ml, Ge^{4+} în concentraţie sub 20 µg/ml şi VO_3^- sub 1 µg/ml, nu influenţează rezultatele determinărilor.

4. Concluzii

Se propun două metode indirecte polarografice pentru determinarea fosfatului şi silicatului şi respectiv a fosfatului, arseniatului şi silicatului din amestecul lor.

Prima metodă se bazează pe extracţia PMo în eter şi a SiMo în pentanol şi eter (1 :5), descompunerea HPMo respectivi cu o soluţie de NaOH şi determinarea polarografică a molibdenului corespunzător.

Sensibilitatea metodei este 0,05 μg P(Si)/ml extract alcalin, respectiv de 0,01 μg P(Si)/ml soluţie de bază.

Eroarea relativă este mai mică de 7%.

A doua metodă pentru determinarea fosfatului, arseniatului şi silicatului din amestecul lor, se bazează pe extracţia PMo în amestec de *n*-butanol şi cloroform (4 : 6), a AsMo în amestec de *n*-butanol, cloroform şi acetonă (3 :7 :3) şi a SiMo în amestec de pentanol şi eter etilic (1 :5), descompunerea HPMo respectivi şi determinarea polarografică a Mo corespunzător.

Sensibilitatea metodei este 0,02 μg P(As)/ml extract alcalin, respectiv 0,004 μg P(As) soluţie de bază şi de 0,05 μg Si/ml extract alcalin, respectiv 0,01 μg Si/ml soluţie de bază.

Eroarea relativă a determinărilor este mai mică de 7%.

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie analitică.

BIBLIOGRAFIE

1. Jean M., Chim. analyt., 1955, **37**, pp. 125, 163.
2. Jean M., Chim. analyt., 1962, **44**, pp. 195, 243,
3. Jean M., Anal. Chim. Acta (Amsterdam), 1964, **31**, p. 24.
4. Umland F., Wünsch G., Z. analyt. Chem., 1967, *225*, S. 362.
5. Thomas R., Harford, Boltz D. F., Analyt. Chem., 1968 **40**, 2, p. 379.
6. Novak J. V., *Sbornik I mezinárodniho polarografického sjezdu v Praze III*, Praha, 1951, p. 429.
7. Grasshoff Kl., Hahn H., Z. Analyt. Chem., 1959, *168*, S. 247.
8. Grasshoff Kl., Hahn H., Z. Analyt. Chem., 1961, *180*, S. 18.
9. Grasshoff Kl., Hahn H., Z. Analyt. Chem., 1962, *187*, S. 328.
10. Kemula W., Rosolowski Sz., Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chem. (Pol.), 1962, **36**, p. 1417.
11. Kemula W. Rosolowski Sz., Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chim. (Pol.), 1963, **37**, p. 941.
12. Ripan R., Duca Al., Paladi R., Stănescu D., Mager A., Bull. Soc. Chim. France, 1958, pp. 1507, 1514.
13. Duca Al., Marcu, Gh., *Omagiu Acad. R. Ripan.* Ed. Acad. R.S.R., 1966, p. 235.
14. Duca Al., Bezdadea M., Rev. Chimie, (sub tipar).
15. Duca Al., Moroi Gh., Caramlău M., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, s. II, p. 1.

INDIREKTE BESTIMMUNG VON PHOSPHAT, ARSENIAT UND SILICAT KLEINER ALS MIKROGRAMMEINHEITEN, MIT HILFE DER POLAROGRAPHISCHEN METHODE

(Zusammenfassung)

Die Mehrzahl der Arbeiten und Studien über die Verwendbarkeit der Heteropolymolybdenate (HPMo) in der analytischen Chemie sind in den Übersichten von M. Jean [1]...[3] und von F. Umland und G. Wünsch [4] erwähnt.

Trennungen und Bestimmungen auf indirekten Wege durch Spektrophotometrie und Atomabsorption von P, Si sind auch in der Arbeit [5] enthalten. Direkte Bestimmungen der HPMo durch Polarographie sind unter [8]...[11] angeführt, indirekte unter [12]...[15].

In der vorliegende; Arbeit werden zwei indirekte polarographische Verfahren zur Bestimmung von P und Si, bzw. von P, As und Si aus ihren Gemischen vorgeschlagen.

Das erste Verfahren beruht auf der Extraktion von PMo mittels Äther und von SiMo mittels Pentanol und Äther (1 : 5), der Zersetzung von HPMo durch eine NaOH-Lösung und der polarographischen Bestimmung des Betreffenden Mo. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,05 μg P(Si)/ml alkaliner Extrakt bzw. 0,01 μg P(Si)/ml Grundlösung.

Die Fehlersumme liegt unter 7%.

Das zweite Verfahren zur Bestimmung von P, As, Si aus ihren Gemischen beruht auf der Extraktion von PMo mittels einer Mischung von *n*-Butanol und Chloroform (4 : 6), von As-Mo mittels einer Mischung von *n*-Butanol + Chloroform + Aceton (3 : 7 : 3) und von SiMo mittels einer Mischung von Pentanol und Äthyläther (1 : 5), der Zersetzung von HPMo und der polarographischen Bestimmung des betreffenden Mo.

Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,02 μg P(As)/ml alkaliner Extrakt, bzw. 0,004 μg P(As) Grundlösung und 0,05 μg Si/ml Extrakt, bzw. 0,01 μg Si/ml Grundlösung.

Die Fehlersumme liegt unter 7%.

In Tabelle 1 findet man die Mittelwerte für die Stufenhöhe von Mo, entsprechend 0,1... ... 0,3 μg P, As, Si, sowie die erhaltenen Abweichungen.

Auf Abb. 1 werden die Standardkurven für Si, P und As in gleichen Masstab dargestellt. Man beobachtet, dass die Empfindlichkeit in derselben Ordnung wie das Ansteigen der Atommasse abfällt: Si (28,08), P (30,97) und As (74,92). Die Standardkurven für Si und As laufen nicht durch den Nullpunkt, da diese Elemente in den verwendeten Reagenzien vorkommen.

Erklärung der Abbildung

Abb. 1. — Eichkurven von Si, P, As.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 621.35

POTENTIAL UND STROMVERTEILUNG IN ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN

VON

ŞT. IVĂŞCAN

1. Das Problem der Potential und Stromverteilung ist immer eine aktuelle Frage, die z.B. in der angewandten Elektrochemie sowie beim Korrosionsschutz mit Hilfe des elektrischen Stromes auftritt.

In der Galvanotechnik besonders beim Verchromen ist die Dicke des Metall-Überzuges ungleich. Im allgemeinen ist eine Ungleichförmigkeit des Metall-Überzuges aber unerwünscht. Diese Ungleichförmigkeit des Metall-Überzuges heisst manchmal in der Galvanotechnik, „Streufähigkeit" von galvanischen Bädern und kann mehrere Variabeln wie: Form und Grösse der Elektroden oder die Geometrie der Elektroden, Gegenwart von Leitsalzen, Badzusammensetzung, Komplexbildern, Temperatur, Elektrodenabstand u.s.w. verursacht werden.

Die Gleichförmigkeit oder Ungleichförmigkeit des Metall-Überzuges wird durch die Verteilung des Potentials und des Stromes bewirkt.

Daher ist dieses Problem bereits seit vielen Jahren experimentell und auch theoretisch untersucht worden. In diesem Zusammenhang seien die Arbeiten von Pfannhäuser [1], Mantzell [2], Drossbach [3], Kasper [4], [5], Ilschner-Gensch [6] und besonders die Arbeiten von C. Wagner [7], [8] erwähnt.

2. Probleme der Stromverteilung finden sich gleicherweise bei der theoretischen Behandlung von Lokalelementen bei Korrosionvorgängen.

Ebenfalls spielt die Potential und Stromverteilung bei kathodischen Schutz gegen Korrosion eine sehr wichtige Rolle. Um diesen Schutz realisieren zu können, müssen die verschiedenen Anlagen die mit dieser Methode geschützt werden sollen, ein bestimmtes Potential haben. Wenn dieses Potential längs der geschützten Oberfläche nicht regelmässig verteilt ist, gibt es Zonen auf dieser Oberfläche deren Potential nicht ausreicht den Schutz zu realisieren.

In den Regel haben wir auch hier eine unregelmässige Verteilung des Potentials und des Stromes. Auch dieses Gebiet wurde von mehreren Autoren studiert wie Ollendorff [9], Hollnagel [10], Beckmann und Meier [11] und besonders C. Wagner.

3. Ein interessantes Gebiet zu untersuchen, ist ebenfalls die Stromverteilung in porösen Elektroden [12] b.z.w. Akumulatoren oder andere Gebiete der angewandten Elektrochemie [13]. Kürzlich zeigte Rousselot [14] zwei moderne Methoden zu Bestimmung der Stromdichteverteilung an Elektroden: Elektrodensitometer und Mehranschlussbrücke und er gibt zwei Anwendungsbeispiele für diese Methoden.

a) *Elektrochemie — Vagabundierende Ströme in einer Pipeline, die paralell zu einer elektrische Eisenbahnlinie liegt und Elektrophorese. Abscheidung von organischen Überzügen.*

Ein Grund, der diese unregelmässige Verteilung des Potentials und Stromes bestimmt, sind Polarisationserscheinungen und weiterhin, wie gesagt, die Geometrie des zu behandelden Gegenstandes. Wie bekannt ist, spielen Polarisationserscheinungen eine grosse Rolle in der Elektrochemie. Wenn ein Strom durch eine elektrochemische Zelle fliesst, gehen an den Elektroden verschiedene Prozesse vorsich.

In Abhängigkeit von der Geometrie der Elektroden nehmen die Potential und Stromlinien verschiedene Formen an. Durch des Fliessen des Stromes durch die Zelle tretten Polarisationserscheinungen auf, das heisst der Strom ist vom Potential abhängig.

Wenn diese Polarisation unberücksichtigt bleibt haben wir sogenannte primäre Stromverteilung. In diesem Fall ist das Potential in der Lösung an der Elektrodenoberfläche konstant.

Aber die Polarisation erscheint wie ein zusätzlicher Widerstand in der Zelle und wenn dieser berücksichtigt wird, haben wir die sekundäre oder tatsächliche Stromverteilung.

Lässt man die Polarisation unberücksichtigt, so ergibt die Theorie unendlich grosse Stromdichten für Elektrodenkanten oder Ecken. Bei Berücksichtigung von Polarisationserscheinungen erhält man in diesen Fällen jedoch endliche Werte, wie es tatsächlich in der Praxis auch der Fall ist. Man kann sagen, dass die sekundäre Stromverteilung gleichmässiger verläuft als die primäre Stromverteilung. Das Potential im Elektrolyten direkt an Elektrodenoberfläche verändert sich als Funktion der Stromdichte, genauer der ortlichen Stromdichte. Die folgende Gleichung

$$K = \sigma \frac{d\Delta E}{di},$$

die von C. Wagner gegeben worden ist, zeigt uns die Elektrolytschichtdicke, die bei gegebener Stromdichte einen der Polarisation gleichen Spannungsabfall ergibt. Der Wert K heisst *Polarisationsparameter* und hat die Dimension einer Länge; σ ist Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Primäre und sekundäre Stromverteilung kann man messen und auch berechnen. Für die Berechung gibt es mehrere mathematische Methoden, die alle auf der Laplaceschen Gleichung beruhen. Diese Methoden sind:

1° Lösung mit Hilfe einer Fredholmschen Integralgleichung;
2° Lösung mit Hilfe konformer Abbildung und
3° Lösung mit Hilfe von Fourier-Reihen.

4. Vorliegende Arbeit untersucht nur ein Teilgebiet dieses komplexen Themas. Wir haben folgenden Fall gewählt: als Arbeitselektroden ein Edelmetall und als Lösung einen starken Elektrolyten, der so gewählt wurde dass an der Elektrodenoberfläche im untersuchten Bereich nur Sauerstoffreduktion und Wasserstoffentwicklung auftrat.

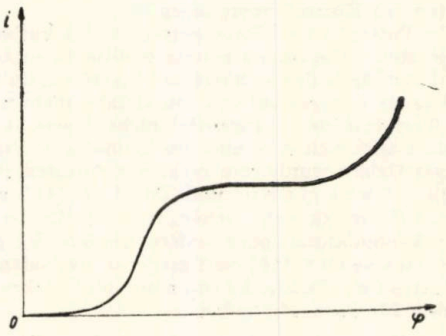


Abb. 1

Um den Polarisationsparameter K bestimmen zu können, wurden mehrere Versuche gemacht, um die Polarisationskurve für folgende Systeme zu bestimmen: Pt/KCl, Ag/KCl, und Amalgamiert/KCl wobei die Metalle

als Kathode benutzt wurden. Eine solche Polarisationskurve hatte im allgemeinen die Form gegeben in Abb. 1. Diese Kurve stellt die kathodische Stromspannungskurve der Sauerstoffreduktion mit nachfolgender Wasserstoffabscheidung dar. Die Kurve hat drei Bereiche: Sauerstoffreduktion (erste Stuffe), Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion und bei höherem Potential Wasserstoffentwicklung (Abscheidung). Mit Hilfe dieser Kurve wurden für die experimentelle Bestimmungen die folgende Potentiale gewählt: 300, 900 und 1 300 mV, entsprechend dem dritten Bereich auf der Polarisationskurve.

Die Potentialverteilungsmessungen sowie die Stromverteilungsmessungen wurden in einer Zelle aus Kunststoff durchgeführt. Die Zelle hatte eine rechteckige Form und die Dimension $2\,000 \times 1\,000 \times 1\,300$ mm.

Als Arbeitselektroden wurden zuerst rechteckige Platten mit einer Oberfläche von 300 cm² und dann eine Viertelkreisplatte mit $S = 76{,}60$ cm² aus Silber, als Gegenelektrode, ein Platindraht benutzt. Als Elektrolyt wurde Kaliumchloridlösung, verschiedener Konzentration: 0,1; 0,01; 0,001 N verwendet. Die Elektroden wurden paralell gegeneinander eingebaut. Der Abstand zwischen den Elektroden war immer konstant.

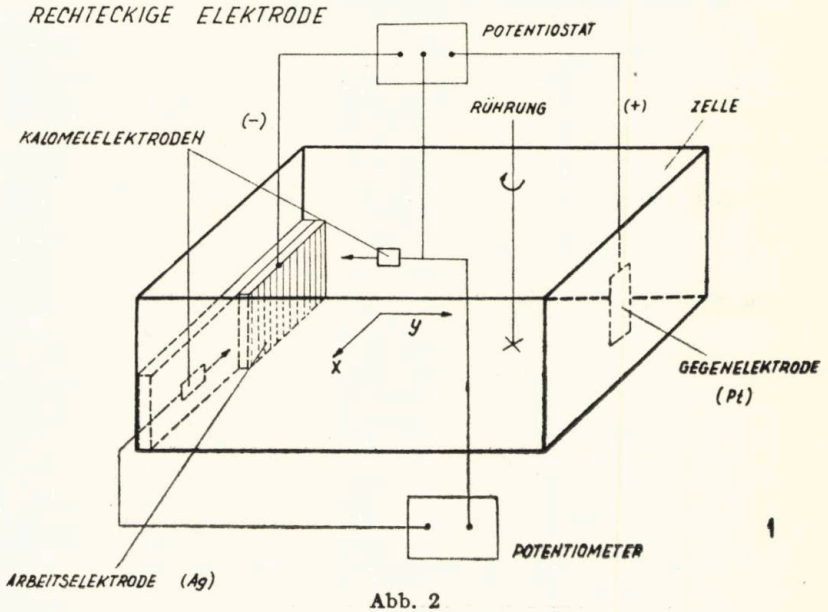


Abb. 2

Die Messungen wurden potentiostatisch mit einem Potentiostat nach W e n k i n g unter Berücksichtigung der Polarisation bei 300, 900 und 1300 mV ausgeführt.

Die Messungen des Potentialabfalles bzw. der Potentialverteilung erfolgte mit zwei Kalomelektroden. Eine wurde zwischen dem kathodischen

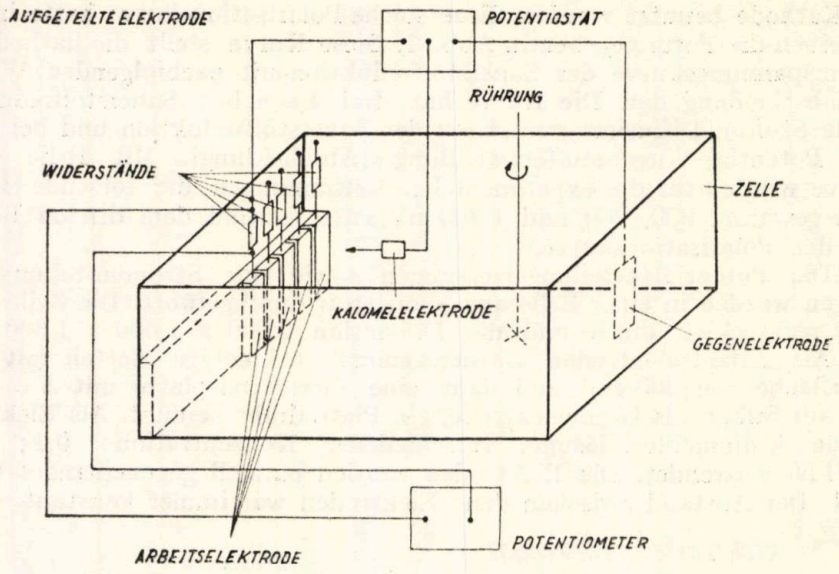

AUFGETEILTE ELEKTRODE
POTENTIOSTAT
RÜHRUNG
WIDERSTÄNDE
ZELLE
KALOMELELEKTRODE
GEGENELEKTRODE
ARBEITSELEKTRODE
POTENTIOMETER

Abb. 3

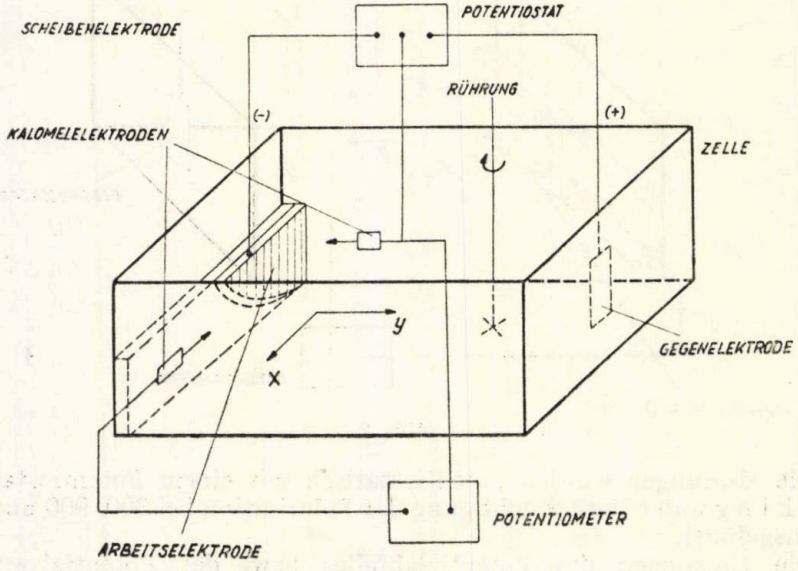

SCHEIBENELEKTRODE
POTENTIOSTAT
RÜHRUNG
(-)
(+)
KALOMELELEKTRODEN
ZELLE
y
X
GEGENELEKTRODE
ARBEITSELEKTRODE
POTENTIOMETER

Abb. 4

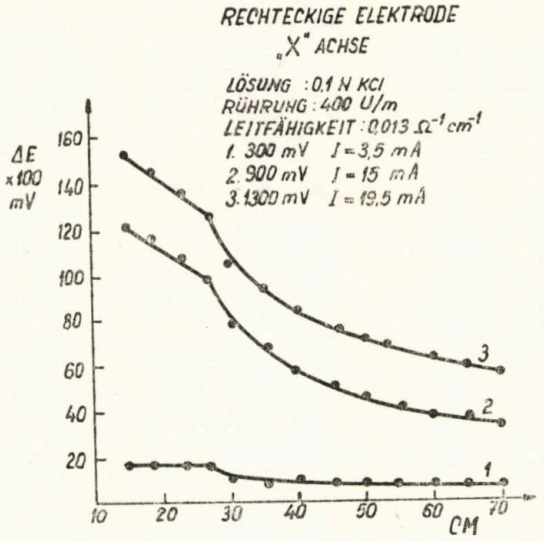

RECHTECKIGE ELEKTRODE
„X" ACHSE
LÖSUNG : 0,1 N KCl
RÜHRUNG : 400 U/m
LEITFÄHIGKEIT : 0,013 Ω⁻¹cm⁻¹
1. 300 mV I = 3,5 mA
2. 900 mV I = 15 mA
3. 1300 mV I = 19,5 mA
ΔE
x100
mV
160
140
120
100
80
60
40
20
10
20
30
40
50
60
70
CM
1
2
3

Abb. 5

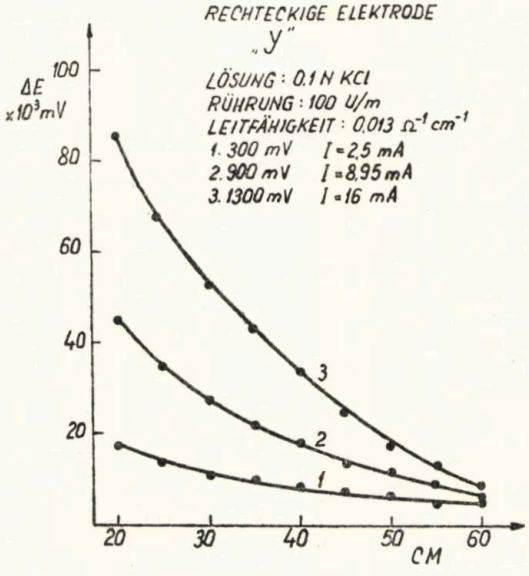

RECHTECKIGE ELEKTRODE
„y"
LÖSUNG : 0,1 N KCl
RÜHRUNG : 100 U/m
LEITFÄHIGKEIT : 0,013 Ω⁻¹cm⁻¹
1. 300 mV I = 2,5 mA
2. 900 mV I = 8,95 mA
3. 1300 mV I = 16 mA
ΔE
x10³mV
100
80
60
40
20
20
30
40
50
60
CM
1
2
3

Abb. 6

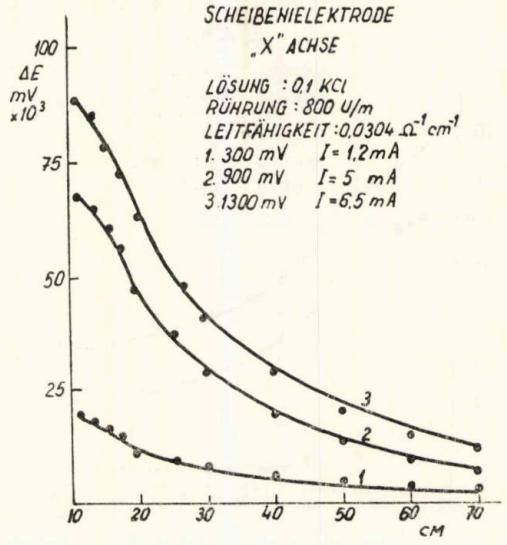

SCHEIBENIELEKTRODE
„X" ACHSE
LÖSUNG : 0,1 KCl
RÜHRUNG : 800 U/m
LEITFÄHIGKEIT : 0,0304 Ω⁻¹ cm⁻¹
1. 300 mV I = 1,2 mA
2. 900 mV I = 5 mA
3. 1300 mV I = 6,5 mA
ΔE mV ×10³
100
75
50
25
10
20
30
40
50
60
70
CM
1
2
3

Abb. 7

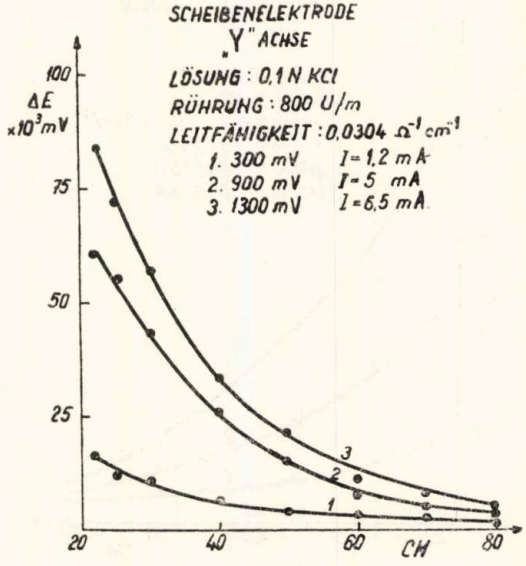

SCHEIBENELEKTRODE
„Y" ACHSE
LÖSUNG : 0,1 N KCl
RÜHRUNG : 800 U/m
LEITFÄHIGKEIT : 0,0304 Ω⁻¹ cm⁻¹
1. 300 mV I = 1,2 mA
2. 900 mV I = 5 mA
3. 1300 mV I = 6,5 mA
ΔE ×10³ mV
100
75
50
25
20
40
60
80
CM
1
2
3

Abb. 8

und anodischen Spannungstrichter aufgesetzt, während die andere in Abständen von 5 cm paralell und senkrecht zur Elektrode bewegt wurde. Die Potentialverteilung wurde also in zwei Richtungen gemessen: X und Y (Abb. 2).

Die Messungen des Potentialabfalles wurden mit Hilfe eines Potentiometer Leeds Northrup Co bestimmt.

Um die Stromdichte bzw. Stromdichteverteilung genauer zu ermitteln wurde die rechteckige Elektrode sowie die Viertelkreisplatte in 5 rechteckige Platten und 5 Viertelkreisringe aufgeteilt.

Die rechteckigen Platten sowie die Ringe wurden elektrisch gegeneinander isoliert ingebaut und über 10 Ω Messwiderstände an der Minuspol der Gleichspannungsquelle augeschlossen. Aus den Spannungsabfälle an der Widerstände konnte der in jeden Ring, in jede Platte eintretende Strom ermittelt werden (Abb. 3, 4).

Die Messungen der Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen wurden mit Hilfe einer Widerstandsmessbrücke ausgeführt. Einige Beispiele von Ergebnissen der vielen Versuchen die durchgeführt wurden sind in Abb. 5 ...10 reproduziert.

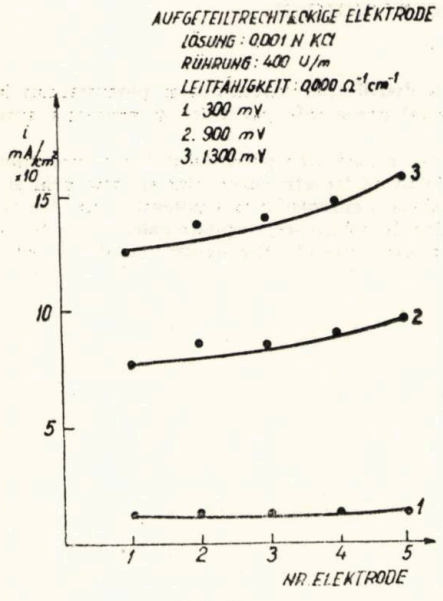


Abb. 9

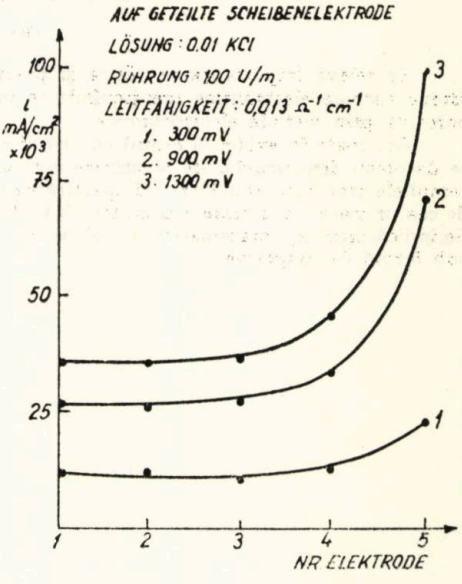


Abb. 10

Diese experimentellen Ergebnisse werden zur Zeit mit theoretischen Überlegungen verglichen und überprüft.

Eingegangen am 28. I 1970

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für anorganische Technologie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Pfannhäuser W. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 1901, **7**, S. 895.
2. Mantzell E., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 1935, **37**, S. 10.
3. Drossbach P., Meggle R., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 1957, **61**, S. 415.
4. Kasper C., Trans. electrochem. Soc., 1940, **77**, p. 353.
5. Kasper C., Trans. electrochem. Soc., 1942, **82**, p. 153.
6. Ilschner-Gensch, Z. für Elektrochem., 1960, **64**, S. 2.
7. Wagner C., Chem. Ing. Technik, 1960, **1**, S. 18.
8. Wagner C., Werkstoffe u. Korrosion, 1960, *11*.
9. Ollendorff Fr., *Erdströme*, Springer Verlag, Berlin, 1928.
10. Hollnagel M., Werkstoffe u. Korrosion, 1965, *7*.
11. v. Beckmann W., Meier J., Werkstoffe u. Korrosion, 1968, *1*.
12. Euler J., Nonnemacher W., Electrochimica Acta, 1960, *2*.
13. Rickert H., Fischer W., Holzapfel G., Pers. Mitt.
14. Rousselot R. H., Proceed. of „Surface 66", 1967, pp. 39—47.

REPARTIZAREA CURENTULUI ȘI A POTENȚIALULUI ÎN CELULELE ELECTROCHIMICE

(Rezumat)

Se relevă importanța teoretică și practică a distribuției curentului și potențialului în cîteva sisteme electrolitice menționîndu-se în special depunerile galvanice și protecția anticorosivă prin metode electrochimice.

Se scoate în evidență faptul că neuniformitatea repartizării potențialului și a curentului se datorește fenomenelor de polarizare care apar în urma trecerii curentului electric prin sistemul electrochimic considerat. Repartizarea secundară a curentului și a potențialului, diferită de cea primară, ca urmare a considerării fenomenelor de polarizare, se poate calcula și măsura. Se indică metodele matematice de calcul iar o parte din determinările experimentale se redau sub formă de diagrame.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 661.728; 539.168

GRAFTING ONTO CELLULOSE BY THE PRE-IRRADIATION TECHNIQUE

BY

ICHIRO SAKURADA, TOSHIO OKADA and KANAKO KOHDERA

For the celebration of the 50th anniversary of Professor Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU

1. Introduction

In the case of grafting a monomer onto various polymers by the pre-irradiation technique either trapped radicals or peroxides initiate the graft polymerization. It is generally believed, that when the irradiation is carried out in air, peroxides are formed which initiate the reaction (s. for example [1]). This is true for the case of grafting of acrylonitrile, styrene or methyl methacrylate on polyethylene [2], on the other hand the problem is not so simple when a monomer is to be grafted onto cellulose or polyvinyl alcohol.

It is well known that various vinyl monomers may be grafted onto air pre-irradiated cellulose, and many researchers are of the opinion, that in this case also peroxides are initiators for the graft polymerization [1]...[3]. Several years ago we carried out experiments on the grafting of styrene onto cellulose fibers by pre-irradiation technique, wherein the pre-irradiation was performed by electron beams in air of atmospheric pressure and some 65% relative humidity, and the grafting at 50°C. From the following observations we came to a conclusion, that the reaction might be regarded to be initiated not by peroxides as generally believed but rather by trapped radicals [4]:

a) The activity for the grafting of the irradiated cellulose decreases only a little when it is kept for a long time (10 days) in vacuum at room temperature or in air at temperature as low as — 78°C.

b) The activity decreases remarkably when the irradiated cellulose come into contact with water or humid air at room temperature.

c) The activity decreases by heating the irradiated cellulose above room temperature. The higher the temperature, the greater the rate of the loss of the activity.

Studies on the grafting onto polyvinyl alcohol fiber were also carried out to find similar results as for cellulose [5]. It was observed by a quantitative measurement of the oxygen consumption, that an appreciable amount of oxygen was uptaken by polyvinyl alcohol during the irradiation in air. It is therefore probable that some peroxides are formed during the pre-irradiation, but the presence of air or the amount of combined oxygen on polyvinyl alcohol had practically no effect on the rate and extent of the grafting. These results may be regarded to be a very strong support for the argument that not peroxides but trapped radicals play the most important role in the grafting onto polyvinyl alcohol by the pre-irradiation technique.

The essential difference between polyethylene and polyvinyl alcohol or cellulose may be attributed to two factors i.e. hydroscopicity and glass transition temperature. Polyethylene is not hydroscopic, whereas both polyvinyl alcohol and cellulose are hydroscopic. The glass

transition temperature of dry polyvinyl alcohol or cellulose is above room temperature, therefore radicals formed are stable so long as they are not heated or come into contact with water, on the other hand the glass transition temperature of polyethylene is below room temperature so that the trapped radicals are not stable and oxygen can easily penetrate into polyethylene during irradiation to form peroxides.

In the present work pre-irradiation was carried out of cotton, regular viscose rayon and polynosics under various conditions with gamma rays from a Co-60 source and the grafting of styrene was performed to reveal the active species for the grafting by pre-irradiation technique in air. ESR method was also employed to know the amount and nature of radicals.

2. Experimental

a) *Materials.* Raw egyptian cotton was at first extracted with benzene-ethanol, purified with 0.2% sodium hydroxide and bleached with 0.5% calcium hypochlorite solution according to a conventional method. Regular viscose rayon and polynosics were purified only by extraction with benzene-ethanol. The properties of the fibers are shown in Table 1.

Table 1

Properties of the Cellulosic Fibers

Fiber	Denier	Tenacity g/den		Elongation %		Crystallinity %
		dry	wet	dry	wet	
Egyptian cotton	1.50	4.10	3.42	9.2	10.5	58
Regular rayon	1.51	2.60	1.81	16.4	20.3	44
Polynosics	1.55	3.83	2.74	13.8	14.9	55

b) *Irradiation.* Fibers (50 mg) were put into a small test tube (Ø 1 cm, volume 10 ml), with a breakable seal and irradiated under there different conditions at 20 °C with gamma rays from a 12 000 Ci Cobalt-60 source. The dose rate was 5.65×10^4 R/hr and the total dose 4.0×10^6 R.

1. Vacuum irradiation: fibers were dried at 25 °C for four days in a vacuum of 2×10^{-6} mm Hg and then irradiated.

2. Dry air irradiation: test tubes which contain fibers were evacuated as above, sharply dried air was passed to the test tubes to a presssure of 600 mm Hg and then sealed.

3. Wet air irradiation: Fibers were put in an atmosphere of 20 °C and some 100% relative humidity for 4 days, then sealed for the irradiation.

The water content of fibres during the irradiation was as follows: cotton 23.7%, regular viscose rayon 16.0% and polynosics 19.4%.

c) *Grafting.* A test tube containing the irradiated fibers was connected to a vacuum line and evacuated to 2×10^{-6} mm Hg. 5 ml of methanol solution of styrene (St : MeOH = 2 : 8) which had been degassed at liquid nitrogen temperature under vacuum by repeating freezing and thawing was distilled into the test tube and sealed.The reaction was carried out at 50°, 80° or 117 °C for 2 hours. After the reaction the product was extracted with benzene, washed with methanol and then dried. Percent weight increase was regarded to be percent graft.

As pointed out by S t a n n e t [6] and one of the authors of the present paper [7] the percent graft thus found is only an apparent value and the true percent graft has a much smaller value, but we would not go into this problem because the most of papers dealing with grafting onto cellulose are concerned with the apparent value, which is important for example in the case of application of grafting for the modification of properties of cellulosic fibers.

d) *ESR Spectra.* Electron spin resonance (ESR) spectra of the irradiated fibers were measured by Varian 4 500. The amount of the radicals was estimated from the spectra using DPPH as a standard.

3. Results and Discussion

Experimental results of the grafting at 50 °C is shown in Table 2. It may be seen from the table that there is no difference of percent graft between vacuum and dry air irradiated fibers. This is true not only for cotton but also for regular rayon and polynosics.

Table 2

Effect of Pre-irradiation Conditions on the Grafting of Styrene onto Various Cellulosic Fibers (Grafting temperature 50 °C)

Fiber	Pre-irradiation condition	Graft % observed			average
Cotton	vacuum	126	128	130	128
	dry air	126	118	123	122
	wet air	45.3	45.0	44.6	45.0
Regular rayon	vacuum	45.0	47.3	50.8	47.7
	dry air	42.3	43.6		43.0
	wet air	3.8	2.1	4.0	3.3
Polynosics	vacuum	139	141	144	141
	dry air	154	145		150
	wet air	4.6	4.6	7.8	5.7

The presence of water has a great effect on the grafting. In the case of cotton the percent graft drops to 1/3...1/2 of the value which is obtained in vacuum or dry air irradiation; for regular viscose rayon and polynosics the presence of a small amount of water exerts more pronounced effect so that the wet air irradiated fibers have practically no activity for the grafting. As was shown in the previous paper [4] dry irradiated fibers lose their activity for grafting when they are brought into contact with water. All these phenomena can not be explained when the active species were peroxides.

It is known that the glass transition temperature of cellulose is lowered by the presence of water and drops below room temperature [8]. If we assume that radicals are initiators for the graft polymerization, the above mentioned phenomena may be explained quite simply because above the glass transition temperature radicals formed on cellulose molecules disappear by mutual reaction or by the reaction with water molecule.

The reaction temperature of 50°C is not a suitable temperature for peroxides to be decomposed to initiate polymerization, therefore the grafting onto polynosics was carried out at 80° and 117°C. The results in Table 3 shows clearly that in thise case also vacuum or dry air irradiated fibers have much greater activity for grafting than wet air irradiated fibers; we may conclude from these results that radicals formed by the irradiation play the most important role in the grafting.

Table 3

Effect of Pre-irradiation Conditions on the Grafting of Styrene onto Polynosics at Higher Temperatures

Pre-irradiation condition	Graft %		
	observed		average
Grafting temperature 80°C			
Vacuum	85.8	76.6	81.2
Dry air	81.5	88.6	85.1
Wet air	13.1	6.6	9.9
Grafting temperature 117°C			
Vacuum	31.5	40.5	36.0
Dry air	37.9	37.9	37.9
Wet air	9.5	7.9	8.9

Comparison of Table 2 and 3 shows that percent graft of vacuum or dry air irradiated fibers drops with increasing temperature of grafting, whereas that of wet irradiated fibers is a little greater at 80° or 117°C than at 50°C. This may be attributed either to thermal grafting or to peroxides which contribute a little to the grafting at higher temperature.

In a previous paper it was shown that there is practically no difference between ESR spectra of vacuum and dry air irradiated cellulose fibers, whereas they become much weaker in contact with water [4]. In the present paper, the measurement of ESR spectra was carried out with same fibers under same irradiation conditions as were applied for the grafting and the concentration of total radicals determined by measuring the areas under ESR spectral curves. The results are shown in Fig. 1 and Table 4.

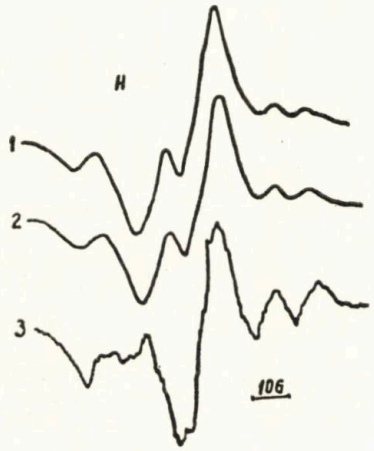


Fig. 1. — ESR spectra of cotton cellulose: *1* — vacuum irradiation, *2* — dry air irradiation, *3* — wet air irradiation, (the scale of the spectrum of *3* is 8 times greater than the others).

Table 4

Effect of Irradiation Conditions on the Formation of Free Radical in Cotton and Polynosics

Irradiation condition	Radicals mole/g	
	cotton	polynosics
Vacuum	2.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}
Dry air	1.9×10^{-5}	1.8×10^{-5}
Wet air	2.0×10^{-6}	8.3×10^{-7}

It is important that the ESR spectral curves of vacuum and dry air irradiated cotton is nearly identical and the concentration of radicals also differ only slightly from one another. On the other hand, the radical concentration of wet air irradiated cotton is very low and the hyperfine structure of the ESR spectrum, which is shown in eight times larger scale than others in Fig. 1 is also different from the others. Polynosics shows quite similar behavior as cotton. These results agrees qualitatively with the change of percent graft. A quantitative relation between radical concentration and percent graft can not be expected because the ESR spectra contain signals of radicals which can not initiate graft polymerization.

From these results it may be concluded, that the radiation induced grafting onto cellulose fibers by the pre-irradiation technique is initiated not by peroxides but by trapped radicals independent of the presence or absence of air during pre-irradiation [9].

Received the 16 III 1970

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI
Mii, Neyagawa, Osaka-Fu, Japan

REFERENCES

1. Atlas S. M., Mark H., Cellulose Chem. and Technology, 1969, **3**, p. 325.
2. Chapiro A., J. Polymer Sci., 1958, **29**, p. 321.
3. Kesting R. E., Stannet V., Makromol. Chem., 1962, **55**, S. 1.
4. Sakurada I., Okada T., Kimura F., Minakawa N., Ann. Rep. Jap. Assoc. Rad. Chem., 1960, **2**, p. 62.
5. Kimura F., Sakurada I., Ann. Rep. Jap. Assoc. Rad. Chem., 1966—1967, **8**, p. 11.
6. Yasuda H., Wray J. A., Stannet V., J. Polymer Sci., 1963, **C**, *2*, p. 387.
7. Sakurada I., Ann. Rep. Jap. Assoc. Rad. Chem., 1965—1966, **7**, p. 17.
8. Bryant G. M., Walter A. T., Text. Res. J., 1959, **29**, p. 211.
9. Okada T., Kohdera K., Sakurada I., JAERI, 1969, *5022*, p. 59.

GREFAREA CELULOZEI PRIN TEHNICA PREIRADIERII

(Rezumat)

S-a aplicat tehnica preiradierii bumbacului, vîscozei și fibrelor polinozice cu radiațiile γ ale unei surse de Co-60 urmată de grefarea cu stiren.

Cu ajutorul metodei RES s-a studiat natura și cantitatea radicalilor.

Din rezultatele obținute se conchide că grefarea radioindusă a celulozei prin tehnica preiradierii se datorește radicalilor imobilizați și nu peroxizilor.

Explicația figurii

Fig. 1. — Spectrul RES al celulozei de bumbac: *1* — iradiere în vid, *2* — iradiere în aer uscat, *3* — iradiere în aer umed (scara spectrului este în acest caz de 8 ori mai mare ca a celorlalte spectre).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

УДК 661.728

ИНКЛЮДАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Х. У. УСМАНОВ, С. Г. ЮЛЬЧИБАЕВА, А. ВАЛИЕВ и А. А. ЮЛЬЧИБАЕВА

При химической переработке целлюлозы и синтезе привитых сополимеров на ее основе самым важным является вопрос о ее реакционной активности, определяющей скорость протекания реацкий, однородность продуктов по химическому составу, скорость фильтрации и микрооднородность вискозных и ацетилцеллюлозных растворов и др.

К числу методов активации целлюлозы относится и инклюдация [1], приводящая к образованию ее соединений включения. Этот метод можеть иметь практическое значение.

Целью настоящей работы являлось всесторонее изучение активации целлюлозы методом инклюдации и синтез привитых сополимеров на основе активированных инклюдаций образцов целлюлозы.

Эффект инклюдации — изменение физико-химических свойств и реакционной способности целлюлозы — оценивался с помощью нескольких независимых методов исследования, как определение собрции паров воды, теплоты смачивания водой, плотности в сухом состоянии.

Большое внимание было уделено повышению реакционной активности целлюлозы в результате инклюдации. Этот вопрос изучался на примере реакций ацетилирования и синтеза привитых сополимеров.

Сорбционные измерения проводились с помощью кварцевых пружинных весов Мак-Бена в условиях предварительного высокого вакуумирования. Теплота смачивания водой определялась в микрокалориметре типа Шоттки с узким капилляром [3]. Чувствительность калориметра равнялась $1{,}1.10^{-5}$ °С. Точность измерения тепловых эффектов смачивания составляла $\pm$ 0,2 кал/г. Плотность определялась с помощью колонки градиента плотности с точностью $\pm$ 0,0002 г/см³ [4]. ИК-спектры снимались на двухлучевом инфра-красном спектро-фотометре ИК-10, с призмой из фтористого лития в области 2 600...3 700 $см^{-1}$ [5], [6].

Объектами исследования являлись хлопковая целлюлоза, хлопковая гидролизованная целлюлоза и образец гидратцеллюлозы, отличающиеся по плотности молекуллярной упаковки.

Инклюдация как обычно, проводилась в три стадии. Первая стадия заключалась в предварительном набухании целлюлозы в соответствующих жидких средах.

Во второй стадии она отмывалась и обрабатывалась полярной жидкостью — спиртом или ацетоном для удаления воды. Третья стадия представляла собой собственно инклюдацию и заключалась в обработке целлюлозы различными органическими жидкостями — инклюдирующимися веществами.

С целью выбора оптимальных условий проведения инклюдации изучалось влияние отдельных стадий на эффект инклюдации (см. таблицу 1).

Таблица 1

Зависимость эффекта инклюдации от степени предварительного набухания целлюлозы (инклюдирующееся вещество — *и*-амиловый спирт, время инклюдации — 2 часа)

Образец	Теплота смачивания кал/ч	Плотность г/см³	Связанная CH_3COOH после 4-х часовой реакции %
Хлопковая целлюлоза	11,5	1,5443	54,3
Хлопковая целлюлоза, набухшая в 50% растворе H_3PO_4	10,2	1,5452	54,9
Та же инклюдированная	10,2	1,5189	56,3
Хлопковая целлюлоза, набухшая в реактиве Маршалла	10,6	1,5374	60,9
Та же инклюдированная	11,3	1,5013	61,7
Хлопковая целлюлоза, набухшая в воде	11,4	1,5436	53,3
Та же инклюдированная	11,1	1,5273	56,3
Хлопковая целлюлоза, набухшая в 18% растворе едкого натра	17,1	1,5263	47,5
Та же инклюдированная	15,1	1,4965	62,5

Из данных таблицы 1 видно, что чем больше степень предварительного набухания тем больше снижение плотности и содержания уксусной кислоты после 4-х часовой реакции.

Степень предварительного набухания регулировалась также изменением продолжительности набухания целлюлозы.

Данные таблицы 2 также подтверждают вышесказанную мысль о прямом влиянии степени предварительного набухания на снижение плотности целлюлозы при инклюдации.

Серией опытов было установлено, что продолжительность (от 0,5 до 18 часов) второй и третьей стадии не влияет на эффект инклюдации. Заметное влияние времени оработки наблюдается в первый 2-х часовой период. Исходя из этого во всех опытах вытеснение воды и инклюдацию проводим в течение двух часов.

Таблица 2

Влияние продолжительности предварительного набухания на изменение плотности хлопковой целлюлозы при инклюдации (инклюдирующееся вещество — *и*-бутиловый сприт, время инклюдации — 2 часа)

Предварителное набухание	Продолжительность набухания часы	Плотность г/см³	
		до инклюдации (после набухания)	после инклюдации
Обработка реактивом Маршалла	0,0	1,5443	—
	0,5	1,5386	1,5310
	1,0	1,5381	1,5266
	2,0	1,5374	1,5128
	3,0	1,5353	1,5065
	6,0	1,5337	1,5013
	8,0	1,5210	1,4923
	16,0	1,5169	1,4890
	24,0	1,5119	1,4865

Б тех немногочисленных работах, которые посвящены изучению процесса инклюдации не имеется общепринятых мнений о зависимости эффективности инклюдации от природы инклюдирующихся веществ [7]...[10]. Одни авторы считают, что инклюдация сводится к чисто механическому внедрению молекул инклюдирующихся веществ в полости и поры целлюлозы, а другие считают, что инклюдация является физико-химическим процессом и зависит от природы инклюдирующихся веществ, особенно от пространственной конфигурации их молекул. Данные настоящей работы показывают, что за редкими исключениями, сорбционная способность и теплота смачивания инклодированных образцов не отличается от таковых для неинклюдированных или незначительно уменьшаются. Такая картина сохраняется даже при отнесении величин изученных свойств к собственному весу целлюлозы, с вычетом значения привеса, соответствующего инклюдирующего вещества.

Незначительное изменение в сторону роста или чаще всего снижение адсорбции воды и теплоты смачивания водой не указывает на увеличение удельной поверхности целлюлозы при инклюдации, как это следовало бы ожидать на основании общих представлений об инклюдации. Поверхность если она даже дополнительно возникает при инклюдации является как бы „испорченной“ не пригодной для осуществления адсорбции воды. Причиной уменьшения сорбции и теплоты смачивания может являться также экранизация гидроксильных групп, некоторая гидрофобизация пор целлюлозы за счет наличия в них молекул инклюдирующихся веществ. Для всех полученных образцов наблюдается уменьшение плотности при инклюдации. Снижение плотности может быть объяснено с одной стороны изменением структуры целлюло-

зы, сопровождаемой некоторым ее разрыхлением, а с другой стороны наличием в целлюлозе определенного количества инклюдированного вещества, более легкого чем целлюлоза. Для некоторых образцов был определен привес, величина которого доходила до 10...12%. Если предположить, что плотности целлюлозы и инклюдированного в нее вещества не меняются при инклюдации, то инклюдированное вещество находясь в целлюлозе должно, естественно, привести в силу закона аддитивности к заметному снижению плотности инклюдированной целлюлозы.

Расчеты, проведенные нами на основе величин привеса и плотности исходных веществ показали, что экспериментальные данные близки к расчетным, хотя во всех случаях величины плотности вполне аддитивны. Следовательно, все эффекты, достигнутые при инклюдации не обязаны только разрыхлению и увеличению внутренней поверхности. Инклюдация заключается, следовательно, в фиксации активного состояния мокрой целлюлюзы, достигнутого ею при набухании и сопровождается перераспределением пор по радиусам, изменением их формы, т.е. глубоким изменением всей надмолекулярной структуры целлюлозы.

Полученные нами данные показывают как роль инклюдации вообще и влияние степени предварительного набухания в повышении реакционной активности целлюлозы. Из них видно, что для активизации целлюлозы необходимо, но недостаточно только набухания ее без последующего сохранения этого активного состояния. Во всех случаях реакционная активность набухших, а затем промытых и высушенных образцов целлюлозы заметно снижается. Это наглядно видно особенно на примере образцов, набухших в 50% растворе фосфорной кислоты или 18% растворе едкого натра. Из литературы известно, что такие образцы, турднее ацетилируются, труднее взаимодействуют с щелочью, труднее ксантогенируются. Это объясняется тем, что при высушивании в структуре целлюлозы происходят изменения, приводящие к перераспределению пор, уменьшению величины свободной внутренней поверхности. Подобные явления в литературе обединяются под термином *ороговение* [11], [12].

В то же время целлюлоза, обработанная раствором едкого натря и не высушенная гораздо более реакционноактивна, чем исходная целлюлоза, а сушка ее приводит к снижению активности.

Полученные нами результаты показывают, что в таких случаях применение инклюдации является одним из основных путей предотвращения падения активности и нежелательного процесса — ороговения целлюлозы и способствует сохранению достигнутого при набухании активного состояния целлюлозы.

У инклюдированных образцов содержание связанной уксусной кислоты при ацетилировании уже в первые 10 минут достигает величины 40...50%, а полное ацетилирование заканчивается в течение двух часов. У неинклюдированных образцов содержание связанной уксусной кислоты соответственно ниже [13], [14].

Инклюдация также оказалась весьма эффективной и при активизации гидратцеллюлозы. Несмотря на то, что гидратцеллюлоза является рыхлоупакованным видом целлюлозы, она обладает очень низкой реакционной активностью, т.к. более подвержена ороговению. После набухания в воде и сушки, реакционная активность ухудшается еще больше. Причиной этого являются те же процессы которые имеют место при сушке хлопковой целлюлозы. Повышение реакционной активности целлюлозы при инклюдации, например к реакции ацетилирования, можно объяснить тем, что молекулы инклюдированных веществ, находясь в порах целлюлозы, облегчают ее активацию уксусной кислотой, т.к. начало активации, и раздвижения цепей уже положено инклюдацией. На повышение реакционной активности целлюлозы оказывает влияние и природа инклюдирующихся веществ (табл. 3)

Таблица 3

Влияние природы инклюдирующихся веществ на кинетику ацетилирования хлопковой целлюлозы (предварительное набухание — 18% раствором едкого натрия в течение 2-х часов)

Инклюдирующееся вещество	Продолжительность реакции минуты						
	10	20	30	40	60	120	240
	Содержание связанной уксусной кислоты %						
Исходная целлюлоза (без инклюдации)	12,5	26,0	32,2	38,6	45,6	48,9	54,3
Та же, набухшая 18% растворе едкого натрия (без инклюдации)	7,3	10,0	15,7	21,7	32,3	41,2	47,5
Толуол	31,2	44,0	44,6	45,8	50,0	58,7	60,3
П-Кислол	16,2	19,5	21,5	30,8	37,5	51,4	60,8
Н-Гексан	33,4	48,0	56,8	57,0	58,0	59,8	60,6
Н-Октан	47,4	50,4	52,7	57,8	62,0	62,8	62,8
Н-Пропиловый сприт	32,3	35,3	38,2	47,5	52,6	57,8	60,8
И-Пропиловый спирт	44,1	48,2	56,9	58,5	58,7	59,6	60,5
Н-Бутиловый сприт	26,8	31,1	43,0	45,3	47,2	54,4	60,3
И-Бутиловый сприт	48,0	50,0	51,0	51,7	55,2	59,3	62,9
Н-Амиловый срирт	32,2	41,3	41,5	44,6	59,9	60,8	61,3
И-Амиловый спирт	51,6	52,1	53,4	53,7	59,2	61,8	62,8
Бензиловый спирт	43,2	43,7	50,7	59,0	60,9	61,0	61,0
Циклогексонол	49,6	52,3	56,6	59,6	60,3	60,5	61,0
Этиленгликоль	28,5	52,3	52,7	59,3	60,0	60,6	61,6
Циклогексонон	33,8	45,8	50,1	56,4	60,8	62,0	62,2
Фурфурол	29,0	36,5	37,0	59,1	61,2	61,3	61,3
Диметиламин	8,2	23,0	29,6	35,9	42,2	48,4	58,9
Диэтиламин	6,6	19,6	24,2	34,6	41,7	43,0	47,8

Наибольший эффект оказывают жидкости с полярными молекулами. Среди них особое место занимают спирты, в частности спириты с разветвленными радикалами в молекуле: *и*-пропиловый, *и*-бутиловый, *и*-амиловый.

Нами была сделана попытка связать эффект инклюдации в том числе рост реакционной активности целлюлозы с различными физико-химическими константами применяемых веществ — величиной дополнительного момента, молекулярного веса, молекулярного объема, поверхностного натяжения и привеса при инклюдации. Однако установить зависимость общую для всех изученных классов вещества не удалось. Видимо, это обусловлено особенностями, присущими каждому классу.

В то же время прослеживается определенная закономерность внутри каждого класса, среди членов одного и того же гомологического ряда, а именно, с увеличением молекулярного веса и ростом степени разветвленности углеводородных радикалов эффект инклюдации растет.

На основании полученных данных можно заключить, что активирующее действие инклюдации сводится к сохранению при сушке целлюлозы крупных пор между фибриллами и внутри фибрилл.

Процессы набухания и сушки связаны с разрывом и воссоединением, водородных связей в целлюлозе. Инклюдация препятствует воссоединению определенной роли этих связей, уменьшению числа капилляров обуславливающих активность целлюлозы.

На основании проведенных экспериментов были выбраны оптимальные условия активации целлюлозы методом инклюдации, которые были использованы в нижеследующих исследованиях по модификации целлюлозы методом прививки хлористого винила и фтористого винила.

В литературе имеется ряд работ по прививке хлористого винила к полимерам.

Гутри синтезировал несколько привитых сополимеров регенерированной целлюлозы и поливинилхлорида [15].

Ряд авторов [16] обрабатывали целлюлозные материалы винилхлоридом в присутствии *о*-надйодной и *м*-надйодной кислот. Авторами было показано, что полученный привитой сополимер имеет высокое сродство к красителям, хорошую эластичность и окрашивается совместно с шерстью кислотными и основными красителями.

Симионеску с сотрудниками [17], методом фотохимического инициирования получили привитые сополимеры винилхлорида с целлюлозными препаратами различного происхождения (хлопковая целлюлоза, гидратцеллюлоза, лен) в присутствии уранил ацетата и сульфата церия.

Ими также были получены привитые сополимеры поливинилхлорида с ацетил-бензил- и карбоксиметилцеллюлозой. Прививка поливинилхлорида к пленкам вышеуказанных эфиров целлюлозы делает их мутными и ломкими.

Проводилась привитая сополимеризация винилхлорида из паровой фазы к хлопковым волокнам, к триацетату целлюлозы, к шерсти и искусственному шелку под действием ионизирующего излучения [18].

Нами изучена модификация различных образцов целлюлозы радиационной прививкой хлористого винила и фтористого винила.

В качестве модифицируемых препаратов служили хлопковая целлюлоза сорта 108-Ф, хлопчатобумажная ткань, целлюлоза из хлопкового линта и гидратцеллюлоза.

Хлористый винил получали дегидрохлорированием дихлорэтана [9]. Фтористый винил был синтезирован каталитическим гидрофторированием ацетилена по описанной ранее методике [20]...[22].

Для получения привитых сополимеров, образцы помещали в ампулы, откачивали до остаточного давления менее 10^{-3} мм рт. ст. Затем в ампулки вводили хлористый или фтористый винил с помощью дозирующей установки. Отпаивание ампулок с образцами производилось без доступа воздуха. Реакция привитой сополимеризации инициировалась гамма лучами Co^{60}.

При проведении реакции привитой сополимеризации из жидкой фазы изучалось влияние мощности дозы на степень прививки при постоянной дозе облучения 1 мр (табл. 4).

Таблица 4

Данные по прививке хлористого винила к хлопковой целлюлозе (соотношения полимер : мономер 1:2) *и гидратцелюлозе* (соотношения полимер : мономер 1:1,5) *при различных мощностях дозы* (интегральная доза — 1 мр)

Мощность дозы р/сек	Привес от веса целлюлозы %	Мощность дозы р/сек	Привес от веса гидратцеллюлозы
15	193 2	15	149,9
25	192,4	25	149,7
100	143,2	100	149,2
120	118,2	120	138,9
150	48,6	150	98,4
200	27,8	200	60,9
300	10,9	300	16,9
600	4,2	600	3,2

Как видно из данных этой таблицы с увеличением мощности дозы привес уменьшается, хотя интегральная доза для всех мощностей одинакова. Главная причина уменьшения привеса с увеличением мощности объясняется тем, что при больших мощностях эффективность использования ионизирующего излучения снижается в силу увеличения скорости процессов обрыва цепей за счет роста концентрации свободных радикалов, приводящих к увеличению возможности их рекомбинации, а также продуктов радиолиза, ингибирующих процесс привитой сополимеризации.

Действительно, из данных таблицы 4 видно, что при прививке хлористого винила к хлопковой целлюлозе при мощности 600 р/сек

привес составляет всего 4,2% а при мощности 15 р/сек — 193,4%. Эти данные позволяют утверждать, что найболее целесообразными условиями для проведения реакции привитой сополимеризации является использование малых мощностей при одниаковой интегральной дозе.

Известно, что при действии γ-излучений на поливинилхлорид имеет место выделение из него хлористого водорода [23], [24]. Это становится особенно наглядным при применении доз более 1 мр.

Нами замечено, что при постоянной дозе облучения по мере уменьшения мощности дозы возрастет степень деструкции целлюлозы под действием выделяющегося хлористого водорода.

Для предотвращения деструкции мы проводили связывание хлористого водорода в момент образования. С введением в систему таких веществ основного характера как аммиак, диметилформамид и т.д. В ряде случаев синтез проводился при малой мощности и дозе облучения (максимальная доза не превышала 0,5 мр).

Это давало возможность полностью сохранить волокнистую структуру и механические свойства модифицируемых образцов.

Многие исследователи отмечают [12], [13], что при получении привитого сополимера из паровой фазы гомополимер образуется в незначительных количествах. В наших опытах с хлористым винилом также наблюдалось образование небольших количеств гомополимера.

Образование гомополимера обусловлено активностью хлористого винила к полимеризации и высокой упругостью пара при комнатной температуре.

Из таблиц 5 и 6 видно, что с увеличением времени облучения привес увеличивается. Экспериментальные данные показывают, что привес в случае хлопчатобумажной ткани выше, чем в случае гидратцеллюлозы. Такой результат по-видимому, связан со структурными различиями этих двух целлюлозных волокон. Такое рассуждение соответствует литературным данным.

Таблица 5

Данные по прививке хлористого винила к гидратцеллюлозе в присутсивии паров диметилформамида (мощность дозы — 10 р/сек)

Время облучения, часы	Привес от веса гидратцеллюлозе, %		Содержание гомополимера, %	Средняя скорость прививки, %/час
	до экстракции гомополимера	после экстракции гомополимера		
0,5	1,4	1,2	0,2	2,4
1,0	2,6	1,9	0,7	1,9
2,0	4,8	3,2	1,6	1,6
4,0	12,5	8,4	4,1	2,2
6,0	21,2	14,2	7,0	1,3
8,0	29,4	18,8	10,6	2,3

Таблица 6

Данные по прививке хлористого винила к хлопчатобумажной ткани в приступствии паров диметилформамида (мощность дозы 10 — р/сек))

Время облучения часы	Привес от веса хлопчатобумажной ткани		Содержание гомополимера %	Средняя скорость прививки %/час
	до экстракции гомополимера %	после экстракции гомополимера %		
0,5	1,8	1,5	0,3	3,0
1,0	3,2	2,0	1,15	2,0
2,0	6,5	3,3	3,2	1,6
4,0	16,7	10,8	5,9	2,7
6,0	23,1	18,4	4,7	3,0
8,0	38,4	25,3	13,1	3,1

Таблица 7

Данные по прививке фтористого винила к хлопковой целлюлозе (мощность дозы — 70 р/сек)

Соотношение полимер: мономер.	Доза обл. мр	Конверсия мономера %	Привес от веса целлюлозы		Средняя скорость прививки после экстракции %/час	Рад. хим. выход $G.\ 10^{-3}$ молекул 100 эв
			до экстракции гомополимера %	после экстракции гомополимера %		
1 : 3	1	33,6	100,8	3,02	0,75	1,7
1 : 3	2	39,2	118,6	3,24	0,40	0,9
1 : 3	3	60,4	181,2	4,08	0,34	0,8
1 : 3	4	82,4	247,2	5,42	0,35	0,8

Прививку фтористого винила к целлюлозе проводили без активации и с активацией.

В таблице 7 приведены данные, полученные при использовании неактивированной целлюлозы.

Данные таблицы 7 показывают, что содержание привитого ПВФ в сополимере составляет 3...5%, и с увеличением дозы облучения оно увеличивается незначительно. Отсюда следует что, как и в случае других виниловых мономеров для синтеза привитого сополимера целлюлозы с фтористым винилом с хорошими выходами необходимо ее предварительная активация.

С целью получения привитых сополимеров с большим привесом опыты проводились с целлюлозой активированной диметилформамидом. Соотношение мономера к целлюлозе составляло 1:3 Реакция привитой сополимеризации проводилась при мощности дозы 70 р/сек

и интегральной дозе — 1...5 мр. Результаты опытов представлены в таблице 8.

Таблица 8

Данные по прививке фтористого винила к хлопковой целлюлозе активированной диметилформамидом (мощность дозы — 70 р/сек)

Соотношение полимер : мономер	Доза обл. мр	Конверсия мономера %	Привес от веса целлюлозы		Средняя скорость прививки %/час	Рад. хим. выход $G.10^{-3}$ молекул 100 эв
			до экстракции гомополимера %	после экстракции гомополимера %		
1 : 3	1	25,2	75,6	13,9	3,47	6,1
1 : 3	2	32,0	96,0	14,1	1,76	3,3
1 : 3	3	37,1	111,3	26,6	2,21	4,3
1 : 3	4	60,0	180,0	30,8	1,80	3,4

Как видно из таблицы 8, с увеличением интегральной дозы облучения степень конверсии и привес увеличиваются.

Сравнение данных таблицы 7 и 8 показывают, что в случае целлюлозы, активированной диметилформамидом степень конверсии уменьшается, а степень прививки возрастает. Следовательно обработка целлюлозы диметилформамидом повышает степень прививки и заметно препятствует гомополимеризации.

Содержание привитого ПВФ в сополимере с увеличением интегральной дозы облучения также увеличивается.

Как показывают данные таблицы 8, при аткивации целлюлозы диметилформамидом содержание ПВФ в привитом сополимере составляет 26,6% при 3 мр, тогда как без активации оно равно 4,1%.

Такое резкое увеличение скорости прививки ФВ к целлюлозе объясняется хорошей набухаемостью целлюлозы в диметилформамиде, что облегчает диффузию молекул ФБ к макрорадикалам целлюлозы.

Прививка винилгалогенидов приводит к улучшению некоторых свойств целлюлозы. Так, например, целлюлоза, содержащая 10% и более привитого поливинилхлорида, не растворяется в концентрированной серной кислоте при 25° С, тогда как исходные и облученные образцы целлюлозы при этом растворяются полностью. Заметно улучшается термостойкость целлюлозы.

Значительно повышается и гнилостойкость. У сополимеров содержащих 10% и более привитого поливинилхлорида не наблюдается заметного уменьшения прочности даже после 30-дневного нахождения в сырой почве. В результате прививки целлюлоза приобретает водоотталкивающие и маслоотталкивающие свойства. Прививка фтористого винила выгодно отличается тем, что благодаря радиационной

устойчивости поливинилфторида деструкции целлюлозы в процессе синтеза привитого сополимера не наблюдается. Вследствие этого получаемые образцы сохраняют свои высокие механические свойства.

После прививки фтористого винила к целлюлозе она становится более хемо-термо-огне-гнилостойкой. Причем с увеличением содержания привитого поливинилфторида эти своиства увеличиваются.

Следует отметить что при прививке фтористого винила эффекты улучшения свойств оказались значительно выше, чем при прививке акрилонитрила и хлористого винила при их одинаковом содержании в привитом сополимере.

Выводы

1. Изучены физико-химические свойства и реакционная активность целлюлозы, инклюдированной различными классами веществ.

В результате инклюдации как правило, несколько понижаются сорбционная способность, теплота смачивания и плотность целлюлозы, а реакционная активность повышается.

2. Изучено влияние различных факторов на инклюдацию и установлено, что эффект инклюдации зависит от степени предварительного набухания и природы инклюдирующихся веществ, но не зависит от продолжительности обработок полярной жидкостью и инклюдирующимся веществом. Среди различных классов органических веществ особое влияние, как инклюдирующееся вещество, оказывают спирты.

3. Изучена реакционная активность целлюлозы по отношению к реакции ацетилирования и показано, что инклюдация во всех случаях резко повышает реакционную активность целлюлозы.

4. Показано, что инклюдация предотвращает в процессе сушки ороговение, сокращение внутренней поверхности и уменьшение числа капилляров, играющих основную роль при реакциях целлюлозы.

5. Осуществлена радиационно-химическая прививка хлористого винила к целлюлозе хлопковых волокон сорта 108-Ф к хлопчатобумажной ткани, к вискозному шелку из жидкой и паровой фазы. Предложен способ предотвращения деструктирующего действия хлористого водорода, выделяющегося при радиолизе поливинилхлорида.

6. Осуществлена радиационно-химическая прививка фтористого винила к целлюлозе хлопковых волокон сорта 108-Ф к хлопковому линту к вискозному шелку. Благодаря высокой радиационной устойчивости поливинилфторида прививка фтористого винила к выше названным полимерам протекает без их деструкции.

7. Изучено влияние мощности и дозы облучения на процесс прививки. При постоянной интегральной дозе с увеличением мощности как конверсия, так и степень прививки уменьшаются, а при постоянной мощности, с увеличением интегральной дозы — увеличиваются.

8. Показано, что прививка хлористого винила и фтористого винила к целлюлозе повышает их химостойкость, термостойкость улучшает анти-гнилостные, водомаслоотталкивающие и другие свойства. Для моди-

фикации свойств целлюлозы прививка фтористого винила является более эффективной, чем хлористого винила.

Поступила 3 III 1970 г.

Научно-исследовательский институт химии и технологии хлопковой целлюлозы, Ташкент, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Крамер Ф., *Соединения включения.* М., ИЛ, 1958, (пер. с нем.).
2. Каргин Б. А., Тагер А. Н., Колл. ж.
3. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Узб. хим. ж., 1958.
4. Mark H., Grant I., J. Text. Res., 1955, **25**, p. 592.
5. Эллиот, *Инфракрасные спектры полимеров.* Сб. *Успехи спектроскопии,* ИЛ, М., 1963. (пер. с англ.).
6. Никитин В. И., Вестник ЛГУ, 1950, **3**, стр. 33.
7. Kressing, Schrott, Makromol. Chem., 1954, **13**, *2—3*, S. 179—193.
8. Быков А. Н., Пакшвер А. В., Колл. ж., 1957, **19**, стр. 27.
9. Thomas T., J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**.
10. Жопеи Р., Усп. хим., 1959, **28**, *5*, стр. 610.
11. Cowling, Elliss, Stamm, Alfred J., J. Polymer.Sci., 1963, *2*, pp. 243—252.
12. Соленчук Н. Я., Бокк А. А., ЖПХ, 1966, **29**, *5*, стр. 786.
13. Sommers, Raymond, Tappi, 1963, **46**, *9*, pp. 562—569.
14. Greathouse Z., Janssen H., Haydel C., Ind. a. Eng. Chem., 1958, **50**, *1*,
15. Гутри, Химия и технол. полимеров, 1965, *5*, стр. 94.
17. МоримотоСаити, ОкадаТокаси, Японский пат. 2 500
17. Симионеску Кр., Химия и технол. полимеров, 1965, *10*, стр. 84.
18. Junken E. E., Industria y quimica, 1967, **24**, p. 85.
19. Блаут Е., Хохенштейн В., Марк Г., *Мономер.* ИЛ, М., 1951, стр. 190, (пер. с нем.).
20. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Дорджин Г. С., Патенко А.А., Асамов М. К., Юлдашева Х., Валиев А., *Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров.* Тезисы докладов. Ярославль, 1965, стр. 51.
21. Усманов Х. У., Юльчибаев А. Л., Доржин Г.С., Патенко А. А., Асамов М. К., Юлдашева Х., Валиев А., *Аналитическая химия редких и рассеянных элементов.* Изд. ФАН, Ташекнт, 1967, стр. 117.
22. Гальперин Н. И., *Дисстиляция и ректификация.* ИЛ, М., 1947.
23. Шапиро А., Химия и технология полимеров, 1958, *2*, стр. 12.
24. *** Итоги науки, *6*, стр. 370.
25. Садыков М.У., Кандидатская диссертация, Ташкент, 1967.

INCLUDAREA ŞI MODIFICAREA CELULOZEI

(Rezumat)

S-au studiat însuşirile fizico-chimice şi reactivitatea celulozelor includate cu diverse substanţe.

De regulă, sorbţia, căldura de cedare şi densitatea celulozei scad în urma includării, mărindu-se însă reactivitatea. Efectul de includare depinde de gradul de umflare prealabilă al materialului fibros şi de natura agentului de includare, dar nu depinde de duratatrat amentului cu lichid polar sau a lichidului includat.

O comportare particulară vădesc alcoolii.

Includarea activează în toate cazurile suportul celulozic, împiedică conificarea materialului prin uscare, deşi micşorează suprafaţa internă specifică şi volumul capilarelor.

S-au realizat cu ajutorul celulozelor includate reacţii de grefare cu monomeri vinilici (clorură şi fluorură de vinil), îmbunătăţindu-se însuşirile copolimerului obţinut şi stabilindu-se condiţiile de lucru pentru reacţia de grefare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 561.728

DER EINFLUSS DES ABBAUES AUF EINIGE CHEMISCHE UND OBERFLÄCHEN-EIGENSCHAFTEN DES ZELLSTOFFES

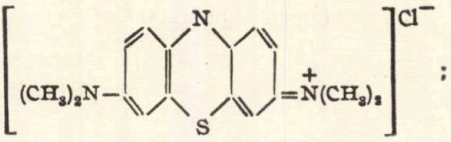
VON

EMANUEL POPPEL und GH. ROZMARIN

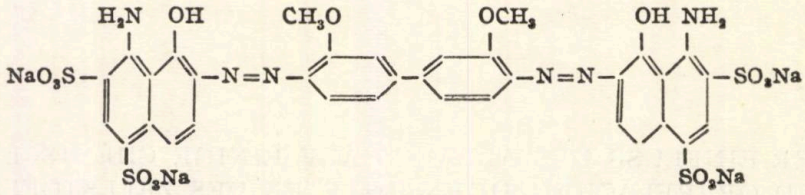
1. Eine ganze Reihe von Vorgängen der Papiertechnologie wie Mahlen, Leimen, Füllen, Entwässern, Blattformung auf der Papiermaschine, Papierfärbung werden unmittelbar von den Oberflächeneigenschaften der fasrigen Zellstoffe beeinflusst und sind von ihrem elektrokinetischen Potential, der spezifischen Oberfläche, den Färbungsfähigkeiten, der Sorption und andern Oberflächen-Charakteristiken bestimmt, die in diesen Vorgängen mit besonderer Wichtigkeit einwirken. Ein quantitatives Mass der oberflächen-aktiven Eigenschaften des Zellstoffs stellt das elektrokinetische ζ-Potential vor, d.h. der Sprung, der von der Potentialdifferenz bestimmt wird, die zwischen dem Beginn der diffusen Schichte und der freien Lösung an der Berührungsstelle der Zellstoff-fasern und der polaren Flüssigkeiten vorhanden ist. Die Versuche haben ergeben, dass im Bezug auf Wasser, die ungebleichten Zellstoffe niedrige negative Werte des ζ-Potentials (— 4 bis — 7 mV) annehmen während gebleichte und chemische Zellstoffe den ζ-Wert umso mehr erhöhen, je grösser ihre Reinheit ist.

Das elektrokinetische Potential hängt aber unmittelbar auch von den elektrischen Ladungen des Faserstoffes ab, die vom Gehalt an polaren funktionellen Gruppen, von der Grösse seiner spezifischen Oberfläche, von seinem Koch- oder Mahlgrad abhängen. Es ist daher die Kenntniss der Abhängigkeit der ζ-Potential-Werte von den chemischen Charakteristiken des Zellstoffs, der verschiedenartigen Destruktionen ausgesetzt war, bedeutsam.

2. Die vorliegende Arbeit hat sich das Ziel gesetzt, die Einflüsse zu verzeichnen, unter welchen die verschiedenartig (photochemisch, termisch, mechanisch) abgebauten Zellstoffe die Werte des elektrokinetischen ζ-Potentials und das Verhalten bei der Färbung mit basischen und sauren Farbstoffen verändern. Im letzten Fall verfolgt man die Wechselbeziehung der elektrochemischen Eigenschaften abgebauter Zellstoffe mit ihrer Farbstoff-fixierungsfähigkeit. Es wurden der basische Farbstoff Methylenblau (ein kationischer Farbstoff) und der saure Farbstoff Direktblau *FF* (anionischer Farbstoff) verwendet.



Methylenblau



Direktblau

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe ungebleichter und gebleichter Papierzellstoffe sowie K.S.-Zellstoffe aus Fichtenholz und Schilf photochemisch (Thelta-Sonne 500 W während 10 und 20 Stunden), thermisch (Einwirkung im Trockenschrank bei 105 °C während 72 Stunden) und mechanisch (Mahlen in der Jokro-Mühle bis zur Erreichung eines Mahlgrades von 45° Sch. R.) abgebaut und dann chemisch (α-, β-, γ-Cellulosen, funktionelle Gruppen, Polymerisationsgrad), elektrokinetisch (durch die Fliesspotentialmethode), färbtechnisch (Fixierugsvermögen der oben angeführten Farbstoffe) analysiert.

3. Ungebleichter Fichten-Sulfitzellstoff (Tabelle 1) ist von ausgesprochener Trägheit beim photochemischen Abbau: die chemische Zusammensetzung und die funktionellen Gruppen bleiben relativ unverändert. Der bedeutende Anfangsgehalt an Aldehyd- und Carboxyl-Gruppen bestimmt die

Tabelle 1

Ungebleichter Fichtensulfitzellstoff

Art der Probe	P.G.	α-	β-	γ- Cellulose %	CHO %	COOH %	ξ mV	Farbstoffrückhalt % Direktblau *FF*	Farbstoffrückhalt % Methylenblau
Ursprünglich	1 220	87,8	5,8	5,6	0,487	0,313	−5,67	7,83	92,59
10 Stunden UV-Strahl	1 154	87,2	6,8	5,7	0,290	0,306	−5,86	11,16	88,45
20 Stunden UV-Strahl	1 130	86,2	7,2	5,8	0,353	0,302	−5,83	9,50	88,15
Gemahlen	1 136	86,3	6,7	6,2	0,305	0,257	−2,95	20,00	92,30
Im Trockenschrank 72 Stunden	1 084	86,7	6,1	6,6	0,363	0,248	−5,78	9,66	90,83

überwiegende Fixierung von basischem Farbstoff (Mehtylenblau). Das einzige vom Photoabbau betroffene Element ist der Polymerisationsgrad. Der thermische Abbau kommt an Auswirkung den beim Einwirken von ultravioletter Strahlung beobachteten Erscheinungen gleich. Bedeutender sind die elektrokinetischen Veränderungen, welche beim Mahlen auftreten; das elektrokinetische ζ-Potential geht auf die Hälfte seines Wertes zurück; die Retention von Direktblau *FF* (saurer Farbstoff) hat sich weithegend durch Freisetzung einer grossen Menge OH-Gruppen verändert.

4. Gebleichte Fichten- und Schilf-Papierzellstoffe verhalten sich in gewisser Beziehung anders. So ändert Fichten-Sulfit-Papierzellstoff im Verlaufe des Abbaus den Wert des elektrokinetischen ζ-Potentials nur beim Mahlen; dies bringt mit sich ein entsprechendes, wiewohl nicht bedeutendes Ansteigen der Sorptionsfähigkeit des sauren Farbstoffs. Die Abbauwirkung der ultravioletten Strahlung oder der Wärme führen gleichfalls zu einer schwachen Steigerung der Fixierung des sauren Farbstoffs (Tabelle 2). Im allgemeinen beobachtet man schwächere Fixierungen beim Methylen-

Tabelle 2

Gebleichter Fichtensulfitzellstoff (Schweden) für Papiererzeugung

Art der Probe	P.G.	α- Cellulose %	β- Cellulose %	γ- Cellulose %	CHO %	COOH %	ζ mV	Farbstoffrückhalt %	
								Direktblau *FF*	Methylenblau
Ursprünglich	941	85,5	6,7	6,2	0,174	0,221	−6,2	17,00	74,16
10 Stunden UV-Strahl	901	84,3	8,5	6,9	0,217	0,229	−6,4	19,16	66,45
20 Stunden UV-Strahl	867	82,9	8,5	6,0	0,235	0,261	−6,6	19,16	70,00
Gemahlen	896	83,2	9,3	6,0	0,183	0,176	−2,0	20,33	75,65
Im Trockenschrank 72 Stunden	852	84,3	8,3	5,5	0,188	0,198	−6,7	20,00	61,99

blau; dies ist unmittelbar auf den geringern Prozentgehalt der COOH-Gruppen zurückzuführen. Obgleich aus der chemischen Sicht stärkerer Abbau bei einem Einwirken von ultravioletter Strahlung während 20 Stunden festgestellt wird, zeigt das ζ-Potential keine entsprechenden bedeutende Veränderungen.

5. Sehr gering sind die Farbretentionswerte des sauren Farbstoffs bei gebleichtem Schilf-Papiersulfatzellstoff (Tabelle 3). Das Vorhandensein von Hemicellulosen (β-Cellulosen) bedingt eine gewisse Festigkeit beim Abbau, die durch geringe Steigerungen der Anzahl COOH-Gruppen

widergespiegelt wird. Die stattgefundenen Veränderungen betreffen den Polymerisationsgrad und in entsprechender Weise die endständigen Aldehydgruppen. Das Mahlen des Faserstoffes bringt auch diesmal ein Abfallen des ζ-Potentials mit sich.

Tabelle 3

Gebleichter Schilfsulfatzellstoff für Papiererzeugung

Art der Probe	P.G.	α-Cellulose %	β-Cellulose %	γ-Cellulose %	CHO %	COOH %	ζ mV	Farbstoffrückhalt % Direktblau *FF*	Farbstoffrückhalt % Methylenblau
Ursprünglich	700	77,0	17,2	5,0	0,0464	0,266	−7,50	2,33	81,66
10 Stunden UV-Strahl	638	75,4	16,2	6,5	0,1044	0,279	−7,75	2,83	78,30
20 Stunden UV-Strahl	635	75,1	17,3	6,1	0,1073	0,288	−6,96	2,50	79,16
Gemahlen	630	75,3	17,6	5,9	0,1203	0,248	−4,78	11,99	75,33
Im Trockenschrank 72 Stunden	567	75,4	18,2	5,1	0,1174	0,243	−6,87	4,50	70,30

6. Die bedeutendsten Abbauvorgänge beobachtet man bei den Chemiezellstoffen für die K.S-Erzeugung, die durch den weitgehend niedrigen Gehalt an chemischen Gruppen gekennzeichnet sind. Das ursprüngliche ζ-Potential gibt den Reinheitsgrad der Zellstoffe wieder, wobei sehr hohe negative Werte und die geringsten Fixierungen von Farbstoff verzeichnet werden. So beobachtet man bei Fichtenzellstoff (Tabelle 4) infolge photo-

Tabelle 4

Fichtensulfatzellstoff für K.S.

Art der Probe	P.G.	α-Cellulose %	β-Cellulose %	γ-Cellulose %	CHO %	COOH %	ζ mV	Farbstoffrückhalt % Direktblau *FF*	Farbstoffrückhalt % Methylenblau
Ursprünglich	678	91,1	5,7	2,7	0,0696	0,131	−17,2	2,33	61,65
10 Stunden UV-Strahl	670	87,1	9,6	2,8	0,0754	0,121	−17,3	5,66	46,66
20 Stunden UV-Strahl	655	86,1	10,3	2,9	0,1015	0,126	−16,27	3,16	47,15
Gemahlen	650	87,6	+	12,1	0,116	0,121	− 3,12	13,83	50,80
Im Trockenschrank 72 Std.	647	89,3	7,8	2,6	0,0768	0,135	−12,62	3,99	46,66

chemischen Abbaus hohe Steigerungen des Hemicellulosegehaltes und besonders der höhern Cellodextrine von β-Cellulosetypus. Der thermische Abbau bietet ein ähnliches Bild, wenn auch in geringerm Ausmasse. Das bedeutendste Abfallen des Potentials wurde beim Mahlen des Stoffes in der Jokro-Mühle verzeichnet; dies bedingt tiefgehende Zerstörungen der Hemicellulosen, was die Trennung der β- von den γ-Fraktionen unmöglich macht und augenscheinlich bedeutende Umwandlungen in der Polydispersion der Zellstoff-Makromolekel, sowie weitgehende Veränderungen im System der mikrofibrillären Strukturen wiedergibt.

7. Beim Schilf-KS-Sulfatzellstoff (Tabelle 5) endlich, zeigen sich die Einflüsse der eigenartigen morphologischen Aufbaues der Fasern in den Differrenzierungen beim Verhalten während des thermischen Abbaus: Auftreten einer bedeutenden Menge von β-Cellulose und bedeutendes

Tabelle 5

Schilfsulfatzellstoff für K.S.

Art der Probe	P. G.	α- Cellulose %	β- Cellulose %	γ- Cellulose %	CHO %	COOH %	ζ mV	Farbstoffrücklalt, [%] Direktblau *FF*	Farbstoffrücklalt, [%] Methylenblau
Ursprünglich	617	89,0	8,0	2,3	0,0623	0,176	−10,97	1,16	63,30
10 Stunden UV-Strahl	580	85,5	11,5	2,5	0,0812	0,180	−11,15	4,83	53,30
20 Stunden UV-Strahl	572	81,8	14,1	3,6	0,109	0,185	−9,50	2,33	46,66
Gemahlen	527	84,9	11,7	2,9	0,145	0,144	−8,62	9,66	60,80
Im Trockenschrank 72 Stunden	423	78,4	18,4	3,0	0,0885	0,162	−8,41	2,99	56,66

Absinken des Polymerisationsgrades. Genügend ausgeprägt sind auch die Veränderungen der chemischen Zusammensetzung infolge der andern Abbautypen. Wir bemerken, dass der relativ niedrige Anfagswert des Potentials, sowie die Anwesenheit von noch grossen Mengen von Hemicellulosen (~ 10%) eine Abschirmung der elektrokinetischen Eigenschaften bedingt.

Schlussfolgerungen

1. Eine Reihe Chemie- und Papierzellstoffe aus Fichtenholz und Schilf wurde verschiedenen Abbautypen ausgesetzt, wobei die Veränderungen chemischer, elektrokinetischer und färbtechnischer Natur verfolgt wurden.

2. Die ζ-Potentialwerte geben unmittelbar die Veränderungen wieder, die in der morphologischen (übermolekularen) Struktur der Fasern vor sich gehen; das elektrokinetische Potential stellt das empfindliche Element des mechanischen Abbauvorganges (Mahlen) vor. Bedeutende Mengen von Cellodextrinen — die aus dem Abbau herkommen — weisen Abschirmeffekte der elektrischen Oberflächenvorgänge (Solvatierungserscheinungen) auf. Die an Hemicellulosen reichen Zellstoffe werden vom photochemischen und thermischen Abbau schwach beansprucht. Die Bedeutung dieser Vorgänge kann global durch chemische Analysen erfasst werden; die statistische Verteilung sowie die ablaufenden Umgruppierungen entgehen noch der direkten Beobachtung. Die Färbungseigenschaften sind der Natur und der Menge der polaren funktionellen Gruppen korreliert, was durch Veränderungen der Farbstoffretention widergegeben wird.

Eingegangen am 12.II 1970

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für natürliche und
synthetische Makromoleküle

INFLUENŢA DESTRUCŢIEI ASUPRA UNOR PROPRIETĂŢI CHIMICE ŞI SUPERFICIALE ALE CELULOZEI

(Rezumat)

Se urmăreşte modul în care variază caracteristicile chimice, electrocinetice şi proprietăţile tinctoriale ale unor celuloze din molid şi stuf, supuse diferitelor moduri de destrucţie (fotochimică, termică, mecanică).

Se constată că potenţialul ζ reflectă nemijlocit modificările ce intervin în structura supramoleculară a fibrelor. Celulozele bogate în hemiceluloze sînt afectate de destrucţia fotochimică şi termică. Profunzimea acestor procese poate fi sesizată prin analize chimice, dar distribuţia statistică şi regrupările intervenite scapă încă observaţiei directe.

Însuşirile tinctoriale sînt corelate cu natura şi cantitatea grupelor funcţionale polare, reflectate prin variaţii ale randamentului de reţinere a coloranţilor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

УДК 661.728; 678-13

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

З. А. РОГОВИН и Р. М. ЛИВШИЦ

Одним из основных направлений исследований в области химии целюллозы и ее производных является синтез привитых сополимеров на их основе. В нашей лаборатории проводится систематическое изучение инициированной химическими методами привитой сополимеризации целлюлозы и ее производных. За последние 10 лет накопился значительный экспериментальный материал [1], [2]. В этой статье сделана попытка обобщения этого материала с целью определения основных закономерностей привитой сополимеризации целлюлозы.

Некоторые закономерности привитой сополимеризации удается установить на основе анализа состава продуктов привитой сополимеризации и строения привитых сополимеров (см. табл. 1). Из приведенных в таблице данных следует:

1°. При проведении привитой сополимеризации в гетерогенной среде (что практически всегда имеет место при синтезе привитых сополимеров целлюлозы) как правило получают продукт, в состав которого кроме привитого сополимера входит большее или меньшее количество гомополимера и не вступившего в реакцию исходного полимера. Конверсия целлюлозы даже при очень больших количествах привитого полимера (более 200%) не превышает 80%; при сравнительно небольших количествах привитого полимера (30...60%) она составляет 20...30%.

2°. Независимо от метода инициирования, условий реакции и характера прививаемого мономера образуются привитые сополимеры со сравнительно небольшим числом (разветвленность в большинстве случаев не превышает 2) высокомолекулярных привитых цепей (СП привитых цепей обычно около 1...2 тысяч, но может достигать и 30 000).

Низкая конверсия исходного полимера, получение привитых сополимеров с небольшим числом высокомолекулярных привитых цепей

Таблица 1

Влияние метода и условий инициирования на состав продукта привитой сополимеризации и строение привитых сополимеров

№№ пп	Метод инициирования	Привитой полимер	Конверсия исх. полимера %	Эффективность прививки %	СП привитого полимера	Разветвленность привитого сополимера	Состав привитого сополимера %		Эффективность инициирования %
							исх. полимер	привитой полимер	
1	Ц$-Fe^{2+}-H_2O_2$ (водной р-р мономера)	Полиакрилонитрил	до 80	92...97	1 250... 5 000	0,8...1,8	25...40	60...75	—
2	То же (пары мономера)	Полиакрилонитрил	до 65	92...96	1 000...15 000	0,7...2,0	20...40	60...80	—
3	То же (эмульсия мономера)	Полиакрилонитрил	до 66	92...95	1 800... 5 300	0,7...1,8	25...50	50...75	—
4	Ц$-S_2O_8^{2+}$ (пары мономера)	Полиакрилонитрил	до 60	80...85	2 000... 4 000	0,8...2,0	30...40	60...70	10...12
5	Ц$-Ce^{4+}$ (водный р-р мономера)	Полиметилметакрилат	5...12,5	93...96	450...13 500	0,7...8,0	10...20	80...90	—
6	Ц$-C_6H_4-NH_2-V^{5+}$ (водный р-р мономера)	Полиметилакрилат	—	99...99,5	6 000...35 000	—	—	—	—
7	То же	Полиметакриловая к-та	—	98...99,5	300... 2 000	—	—	—	6...8
8	Ц$-Mn^{3+}$	Полиакрилонитрил	до 35	99...99,5	1 200... 3 600	0,8...2,5	32,5...67,5	32,5...67,5	8...18
9*)	Переное цепи (гетерогенная среда)	Полиметакриловая к-та	до 15	15...20	6 000	—	30...40	60...70	—
10*)	То же (гомогенная среда)	То же	до 75	60...70	700	—	50...60	40...50	—

*) прививка на ацетат целлюлозы, в остальных случаях на целюлозу.

обусловлено протеканием привитой сополимеризации в гетерогенной среде. При прививке в одних и тех же условиях к ацетатам целлюлозы в гомогенной среде конверсия исходного полимера составляет 60...70% а в гетерогенной 15...20%. Количество образующегося гомополимера при проведении реакции в гомогенной среде значительно больше, а СП привитого полимера примерно в 10 раз ниже, чем в гетерогенной (сравни 9 и 10).

Образование высокомолекулярных привитых целей является следствием затруднений в обрыве цепи в гетерогенной среде путем взаимодействия растущих макрорадикалов, подвижность которых резко снижена из-за наличия химической связи с таким жесткоцепным полимером, как целлюлоза. Этот вывод подтверждается тем, что СП гомополимера значительно ниже, чем привитого полимер [1].

Затруднение обрыва цепи в гетерогенной среде определяет еще одну характерную особенность привитой сополимеризации целлюлозы:

3°. Участие радикалов инициатора или компонента окислительно восстановительной системы в обрыве цепи. Этот вывод подтвержден экспериментально при применении всех приведенных в таблице инициирующих систем (за исключением №№ 9 и 10, для которых механизм обрыва не вполне ясен). Радикалы инициатора или катионы Ce^{4+}, V^{5+}, Mn^{3+} взаимодействуют не только с растущими макрорадикалами, но и с радикалами целлюлозы, образующимися на первой стадии ее окисления. Таким образом, в условях проведения привитой сополимеризации имеет место конкуренция за макрорадикалы целлюлозы между радикалами инициатора и мономером:

(1) Ц$^{\bullet}$ + OH$^{\bullet}$ (или Ce^{4+}, Mn^{3+}, V^{5+}) → продукты оксисления целлюлозы;

(2) Ц$^{\bullet}$ + М$^{\bullet}$ → Ц — М$^{\bullet}$ $\xrightarrow{(n-1)M}$ привитой сополимер.

Для протекания привитой сополимеризации необходимо, чтобы скорости реакций (1) и (2) были соизмеримы. Более высокая (в 5...10 раз) скорость реакции (1) определяет четвертую особенность привитой сополимеризации целлюлозы: низкую эффективность инициирования. Эффективность инициирования привитой сополимеризации при прочих равных условиях в несколько раз ниже, чем гомополимеризации, и не превышает 8...20%.

4° . Протекание привитой сополимеризации в гетерогенной среде и участие радикалов инициатора в обрыве цепи приводят к получению привитых цепей со своеобразным молекулярновесовым распределением (МВР): МВР привитых полимеров в зависимости от их природы и условий реакции может быть уни- или мультимодальным, но во всех случаях является сравнительно узким (см. рис. 1); M_w/M_n не превышает 2. Мультимодальность МВР объясняется изменением механизма обрыва цепи в процессе реакции. На начальных стадиях реакции при достаточно высокой концентрации H_2O_2 в системе обрыва цепи осуществляется путем

взаимодействия растущего макрорадикала с ОН-радикалом, что объясняет наличие максимума в низкомолекулярной области. Протекание обрыва цепи путем взаимодействия с ОН-радикалом рекомбинацией растущих макрорадикалов обусловливает появление второго максимума. Третий максимум, наблюдаемый только при низкой концентрации H_2O_2, объясняется протеканием обрыва цепи путем рекомбинации. При прививке из эмульсии наблюдается снижение степени полимолиекулярности (M_w/M_M около 1,4).

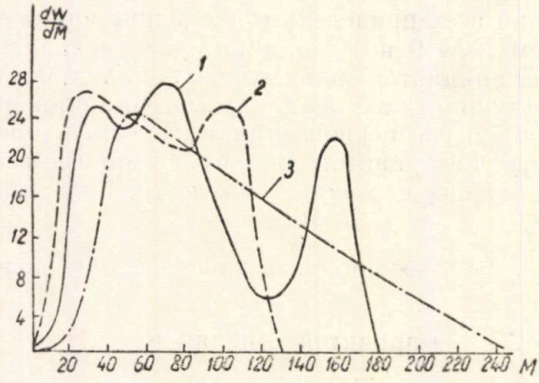


Рис. 1. — Молекулярновесовое распределение привитых цепей полиакрилонитрила: прививка на системе $Fe^{2+}-H_2O_2$: *1*—7% водный раствор мономера, $[H_2O_2]=0{,}003\%$, *2*—7% водный раствор мономера, $[H_2O_2]=0{,}1\%$, *3*—11% водная эмульсия мономера, $[H_2O_2]=0{,}1\%$.

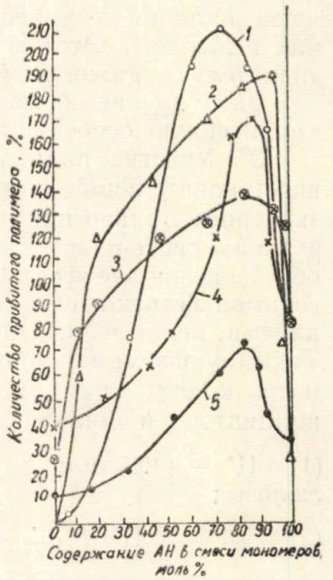


Рис. 2. — Зависимость количества привитого полимера от состава смеси мономеров: *1* — акрилонитрил (АН) — винилацетат, *2* — АН-стирол (в блоке), *3* — АН—тирол (эмульсия), *4*—АН—уксуснокислая соль 2-метил-5-винилпиридина (в растворе), *5*—АН—2-метил-5-винилпиридин (в блоке).

5°. При проведении реакции из бинарных месей мономеров выявляется еще одна особенность кинетики привитой сополимеризации. В этом случае для многих пар мономеров наблюдается синергичесикй эффект (см. рис. 2). Так, например, при одних и тех же условиях прививки количество привитого полиакрилонитрила составляет 30%, стирол вообще не прививается, а количество привитого со СГ-АН достигает 190%.

Как показано в [2] для проявления синергического эффекта необходимо, чтобы:

а) M_1 обладал большим сродством к целлюлозе или макрорадикалам целлюлозы по сравнению с M_2 и, кроме того,

б) прививка сополимера должна приводить к повышению доступности волокна к мономерам в большей степени, чем прививка M_1, или

в) M_2 должен образовывать малоактивный радикал.

При проведении реакции из бинарных смесей мономеров в ряде случаев наблюдается отклонение состава привитой цепи от рассчитанного исходя из констант сополимеризации [2]. Это объясняется тем, что соотношение мономеров непосредственно в целлюлозном материале отличается от соотношения их в реакционной среде, в частности происходит обогащение более полярым мономером.

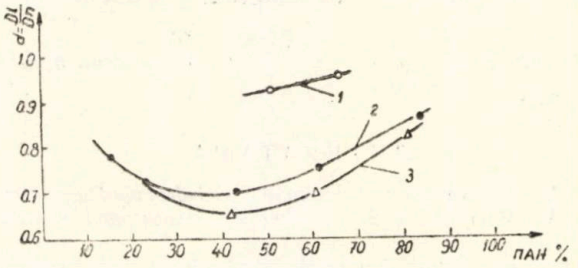


Рис. 3. — Зависимость дихроизма в ИК-области от количества привитого полиакрилонитрила: *1* — прививка на невытянутое вискозное волокно, *2* — прививка на вискозный корд, *3* — прививка на высокомодульное вискозное волокно.

Выше рассмотрены основные кинетические особенности привитой сополимеризации целлюлозы. Надмолекулярная структура целлюлозы определяет и некоторые структурно-химические особенности привитой сополимеризации. Наличие в целлюлозном материале структурных элементов, различающихся как по степени упорядоченности, так и по размерам, приводит к тому, что привитая сополимеризация носит ступенчатый характер. Сначала реакция протекает в малоупорядоченных участках волокна: локализация привитого полимера в этих областях приводит к разрыхлению более упорядоченных участков, затем прививка протекает в этих ранее трудно доступных элементах структуры. Высокая упорядоченность целлюлозных волокон позволяет играть им роль матрицы, под влиянием которой происходит ориентация привитых цепей ряда синтетических полимеров. Степень ориентации привитых цепей зависит от структуры исходных волокон. В соответствии с отмеченным выше ступенчатым характером изменением структуры целлюлозы в процессе привитой сополимеризации изменяется и степень ориентации привитых цепей. На начальной стадии, когда роль матрицы играют

сравнительно мало упорядоченные структурные элементы целлюлозы, ориентация привитого полимера невелика. При увеличении продолжительности привитой сополимеризации и, соответственно, увеличении количества привитого полимера матрицей, становятся уже более упорядоченные структурные элементы целлюлозных волокон, и степень ориентации привитого полимера соответственно возрастает. Параллельно протекающее разрыхление структуры целлюлозы, влияющее, в противоположном направлении, приводит к тому, что зависимость степени ориентации от количества привитого полимера описывается кривой с максимумом (см. рис. 3).

Кратко рассмотренные выше особенности привитой сополимеризации целлюлозы вероятно, характерны и для синтеза привитых сополимеров на основе других высокомолекулярных соединений. Для уточнения этого важного вопроса необходимо проведение дополнительных исследований.

Поступила 21 III 1970 г.

Московский текстильный институт, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З. А., *Химические превращения и модификация целлюлозы.* Химия, М., 1967.
2. Лившиц Р. М., Роговин З. А., *Прогресс полимерной химии.* Наука, М., 1969, стр. 158.
3. Кавалюнас Р. И., Лившиц Р. М., Роговин З. А., Высокомолек. соед., 1969, **8**, стр. 240
4. Станченко Г. И., Лившиц Р. М., Роговин З. А., Cellulose, Chem. a. Technol., (в печать).

LEGILE DE BAZĂ ALE METODELOR DE INIŢIERE CHIMICĂ A COPOLIMERIZĂRII GREFATE A CELULOZEI

(Rezumat)

Se studiază grefarea celulozei şi derivaţilor ei în sisteme omogene şi eterogene, cu monomeri vinilici şi metacrilici şi diferite sisteme de iniţiere, urmărindu-se eficacitatea grefării şi compoziţia copolimerului grefat obţinut.

Se constată că, indiferent de sistemul de iniţiere, se obţin copolimeri cu un număr relativ mic de lanţuri grefate. De asemenea, întreruperea lanţurilor are loc mai uşor în cazul grefării omogene decît al celei eterogene.

Epxlicaţia figurilor

Fig. 1. — Distribuţia greutăţii moleculare a lanţurilor de poliacrilonitril; grefarea în sistemul $Fe^{2+}-H_2O_2$: *1* — 7 % soluţie apoasă de monomer, $[H_2O_2] = 0{,}003\%$; *2* — 7% soluţie apoasă de monomer, $[H_2O_2] = 0{,}1\%$, *3* — 11% emulsie apoasă de monomer, $[H_2O_2] = 0{,}1\%$.

Fig. 2. — Dependenţa cantităţii de polimer grefat funcţie de compoziţia amestecului de monomeri: *1* — acrilonitril (AN) — acetat de vinil, *2* — AN — stiren (în bloc), *3* — AN — stiren (emulsie), *4* — AN — acetat de 2-metil-5-vinilpiridină (în soluţie); *5* — AN — 2-metil-5-vinilpiridină (în bloc).

Fig. 3. — Dependenţa dicroismului în domeniul IR de cantitatea de poliacrilonitril grefat: *1* — grefarea pe fibre de viscoză neîntinse, *2* — grefarea pe cord de viscoză, *3* — grefarea pe fibre de viscoză cu masă moleculară ridicată.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 661.728.84

THE DECOMPOSITION MECHANISMS OF XANTHATES OF MODEL COMPOUNDS FOR CELLULOSE[1])

II. MONOXANTHATES OF 1,2- 1,3- AND 1,4-DIOLS

BY

ROEHJATI JOEDODIBROTO and BENGT RÅNBY

Dedicated to the Academician Professor
Dr. CRISTOFOR SIMIONESCU
on his 50 th Anniversary

1. Introduction

In a previous paper of this series [1], decomposition studies of xanthates of primary, secondary and tertiary alcohols were reported. This paper describes similar studies of monoxanthates of three diols, chosen as suitable further model compounds for cellulose xanthate. A review of the literature and an account of the background to this research problem is given in the previous paper [1].

2. Experimental

2.1. Preparation of Xanthates

The diols, alkali hydroxides, alkali halides and carbon disulfide were all of analytically pure grade.

The monoxanthates of the dialcohols were synthesized in a similar way as described for methyl xanthate [1].

a) *Glycol monoxanthate* was prepared by reacting 50 ml ethylene glycol and 25 g potassium hydroxide in 100 ml ether as solvent with 30 ml carbon disulfide by heating on a water bath under stirring. The xanthate formed a light, yellow precipitate, which was filtered under suction, washed with absolute alcohol, then with ether and dried under vacuum over silica gel.

---

[1]) Based on a thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Doctor of Philosophy degree at the State University College of Forestry at Syracuse University, N.Y., USA.

b) 1,3-*propanediol monoxanthate* was prepared in the same way using 100 ml 1,3-propanediol.

c) 1,4-*butanediol monoxanthate* prepared from 150 ml 1,4-butanediol was difficult to separate from the reaction mixture. To obtain the precipitate, it was necessary to shake the reaction mixture for at least one hour. After formation of the precipitate, 100 ml of absolute alcohol was added to aid in the filtration, and also to solubilize any dixanthates present [2].

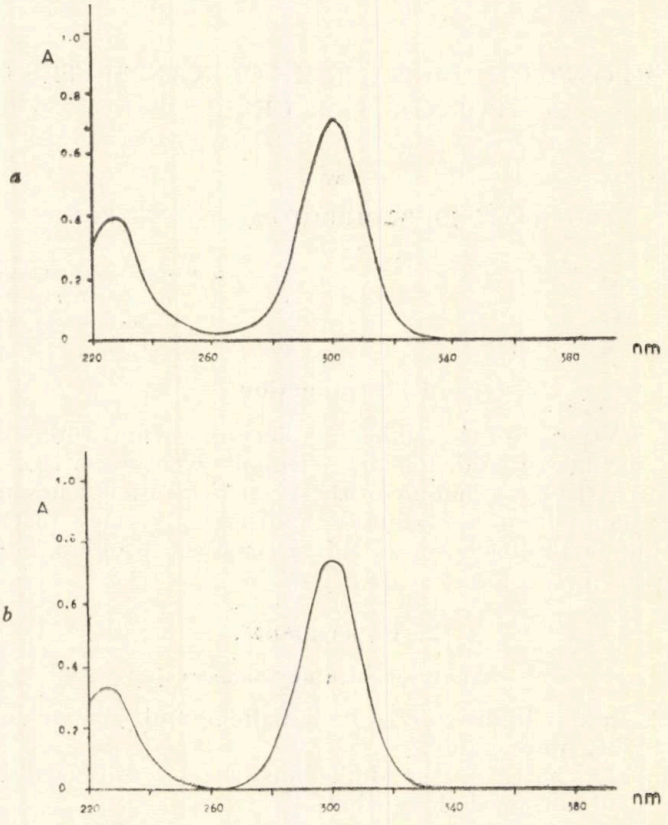


Fig. 1. — Absorption spectra in aqueuos 0.1 *N* KOH solution of glycol monoxanthate (*a*) and 1,4-butanediol monoxanthate (*b*), at 4.6×10^{-5} and 5×10^{-5} *M*, respectively.

When stored dry in a desiccator, the xanthates decomposed slowly. The xanthates were purified according to the method of De Witt and Roper [3] and their purity checked by measuring their spectra in the range of 220 to 400 nm (Fig. 1). These UV spectra were identical with

those of isopropyl xanthate and cellulose xanthate (Fig. 2), and the molar absorptivities at the maximum 300...303 nm were within the same range ($\log \varepsilon = 4.18 \ldots 4.19$) as those reported in the literature [5], [6] for alcohol xanthates. The identity of the xanthates was further verified by sulfur analysis (Table 1).

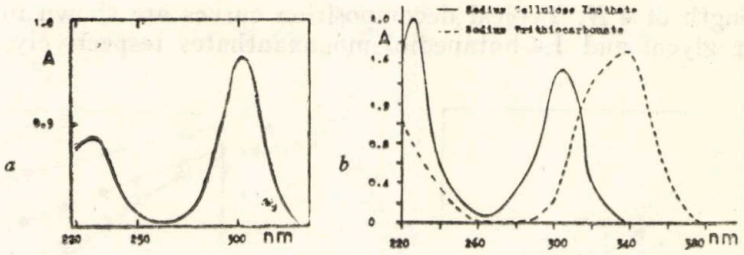


Fig. 2. — Absorption spectra of: *a* — sodium isopropyl xanthate (5×10^{-5} *M*) in aqueous 0.05 *N* NaOH solution [5], and *b*—sodium cellulose xanthate and sodium trithiocarbonate in aqueous 0.01 *N* NaOH solution [4].

Table 1

Sulfur Analysis of Potassium Salts of Diol Monoxanthates

Compound	Sulfur Content % by weight	
	found	calculated
Glycol Xanthate	33.7	36.4
1,3-Propanediol Xanthate	33.0	33.8
1,4-Butanediol Xanthate	29.6	31.4

2.2. Kinetic Measurements

The various xanthate samples were weighed and made up to volume in 0.1 *N*, 1 *N*, 2 *N*, and 4 *N* aqueous solutions of NaOH and KOH. Since the molar absorptivities of the xanthates in UV light (300 ... 303 nm) are very high, concentrations of about 10^{-5} *M* were used. The decomposition experiments were run in duplicates or triplicates in a water thermostat with the temperature controlled to 0.1 °C. At a series of prescribed time intervals, a 10 ... 15 ml aliquot of the solution was withdrawn, quenched in an ice bath to slow down the decomposition reaction and its concentration immediately measured spectrophotometrically. The spectrophotometric measurements were made on a Beckman recording DK 2 Spectro-

photometer as a wave length scanning between 300 to 303 nm (absorbance A at the maximum point) using quartz cells with 1 cm path length.

To study the salt effects on the decomposition rates, experiments were also made with the xanthates in solutions containing a mixture of alkali hydroxide and chloride. The corresponding chloride was added to the alkali solutions described above to make up solutions with a total ionic strength of 4 N. Typical decomposition curves are shown in Figs. 3 and 4 for glycol and 1,4-butanediol monoxanthates respectively, plotted

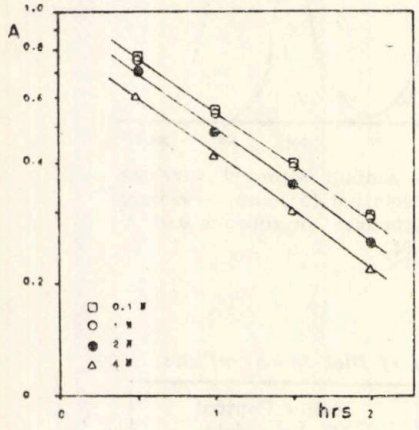


Fig. 3. — Absorbance (A) *vs.* time for glycol monoxanthate in aqueous NaOH solutions at 40°C.

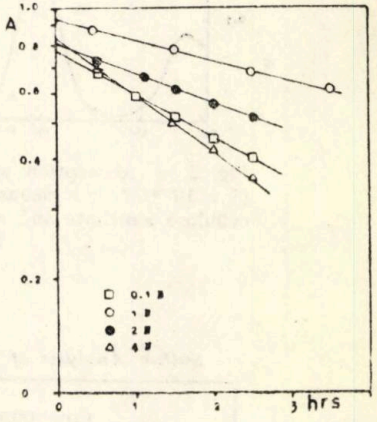


Fig. 4. — Absorbance (A) *vs.* tim for 1,4-butanediol monoxanthate in aqueous KOH solutions at 60°C.

on a logaritmic scale versus time. The plots show linear dependence, for glycol monoxanthate of the same slope for the four different alkali concentrations and for 1,4-butanediol xanthate with increasing slope with increasing alkali concentration from 1 N to 4 N KOH.

3. Results and Disscussion

The linear plots from the kinetic measurements (Figs. 3 and 4) indicate first order kinetics in terms of xanthate groups with rate constants of widely varying values (cf. data in Table 2). The decomposition rates of glycol monoxanthate are high and virtually independent of alkali concentration (Fig. 5 *a*) while those of 1,3-propanediol and 1,4-butanediol monoxanthate are lower and show marked increases with increasing alkali concentration from 1 N to 4 N (Fig. 5 *b*). There are no apparent effects of neutral salts on the decomposition rates. The hydroxyl ions seem to be the active species in the decomposition reaction.

Table 2

Rates of Decomposition (sec^{-1}) *of Glycol 1,3-Propanediol, and 1,4-Butanediol Xanthates in Aqueous Alkali Solutions,* 0.1 *N* ($k_{0.1}$), 1 *N* (k_1), 2 *N* (k_2), *and* 4 *N* (k_4) *at Various Temperatures*

Compound	$k_{0.1}$ × 10^{-4}	k_1 × 10^{-4}	k_2 × 10^{-4}	k_4 × 10^{-4}	t °C	Solution
Glycol Monoxanthate	1.60	1.99	1.58	1.71	40	KOH
	4.82	4.90	4.47	4.68	50	
	11.70	10.44	10.38	12.37	60	
	1.91	1.91	1.91	1.90	40	NaOH
	4.78	5.07	5.28	5.57	50	
	11.60	11.72	13.90	12.97	60	
	1.72	1.90	1.91	—	40	[NaOH +
	5.30	5.10	5.12	—	50	NaCl]
	12.93	12.70	12.93	—	60	= 4.0 *N*
Compound	$k_{0.1}$ × 10^{-5}	k_1 × 10^{-5}	k_2 × 10^{-5}	k_4 × 10^{-5}	t °C	Solution
1,3-Propanediol Monoxanthate	3.63	3.54	4.95	8.55	50	KOH
	—	9,01	13.45	35.50	60	
	21.9	26.10	29.00	45.80	70	
	—	3.50	5.29	7.75	50	NaOH
	—	9.18	13.30	22.0	60	
	18.8	25.4	31.15	47.4	70	
	5.21	4.89	6.09	—	50	[NaOH +
	13.08	10.50	15.69	—	60	NaCl] =
	25.7	25.85	37.0	—	70	4.0 *N*
1,4-Butanediol Monoxanthate	3.70	1.23	1.83	2.95	50	KOH
	6.78	3.31	4.52	9.35	60	
	13.95	10.13	9.92	21.80	70	
	—	1.34	1.53	3.13	50	NaOH
	6.73	3.17	4.39	8.66	60	
	12.10	8.92	11.79	19.96	70	
	1.51	1.36	1.88	—	50	[NaOH +
	3.43	3.61	5.14	—	60	NaCl] =
	8.96	8.54	13.04	—	70	4.0 *N*

The experiments in 0.1 *N* alkali solutions with 1,3-propanediol and 1,4-butanediol xanthates gave irregular and higher reaction rates respectively than those in 1 *N* alkali. It seems likely, therefore, that some other reaction mechanism is effective in the weakly alkaline medium as previously

discussed [1], e.g. hydrolysis with water molecules or protonization may occur concurrently with the attack of hydroxyl ions. The reactions in dilute alkali would require additional experimental work to be clarified, and they will not be further discussed in this paper.

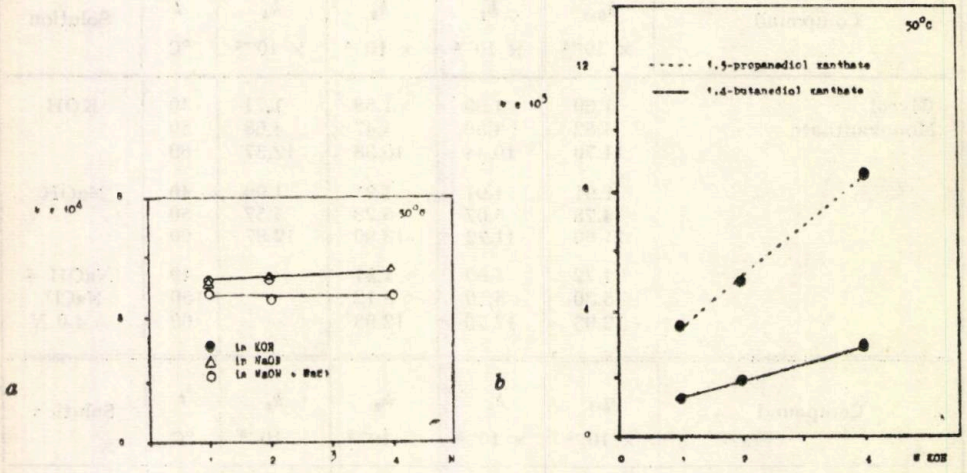


Fig. 5. — Effect of alkali strenght on the decomposition rates at 50°C of: *a* — glycol monoxanthate in aqueous solutions of KOH, NaOH, and NAOH + NaCl (total salt concentration is 4 *N* in this case), and *b* — 1,3-propanediol monoxanthate and 1,4-butanediol monoxanthate in aqueous KOH solutions.

Arrhenius plots for the decomposition in aqueous alkali solutions of the three monoxanthates (Figs. 6 and 7) show approximately the same slope, i.e. the same activation energy ($\Delta E^{\neq} = 20 \ldots 23$ kcal/mole) for the alkali concentrations studies (1 *N* to 4 *N*). When the kinetic data are treated according to the transition state theory, as described in the previous paper [1], the frequency factor (collision number, *A*), the entropy of activation ($\Delta S^{\neq}$) and free energy of activation ($\Delta F^{\neq}$) can also be calculated (Table 3).

The decomposition data for the three diol monoxanthates show that the rates are affected by the presence of a hydroxyl group, especially when it is vicinal (Table 2). The glycol monoxanthate has a decomposition rate which is about ten times as high as the methyl xanthate [1]. The farther the hydroxyl group is separated from the xanthate group, the less influence it has on xanthate decomposition as shown by the data for 1,3-propanediol and 1,4-butanediol monoxanthates (Table 2). The monoxanthate of 1,3-propanediol, having a methylene group between the two functional groups, still seems to be affected by the presence of a neighboring hydroxyl group. Its decomposition rate is about one and a half times as high as that of methyl xanthate. With 1,4-butanediol monoxanthate, however, kinetic studies show results similar to those for ethyl xanthate, which has a decom-

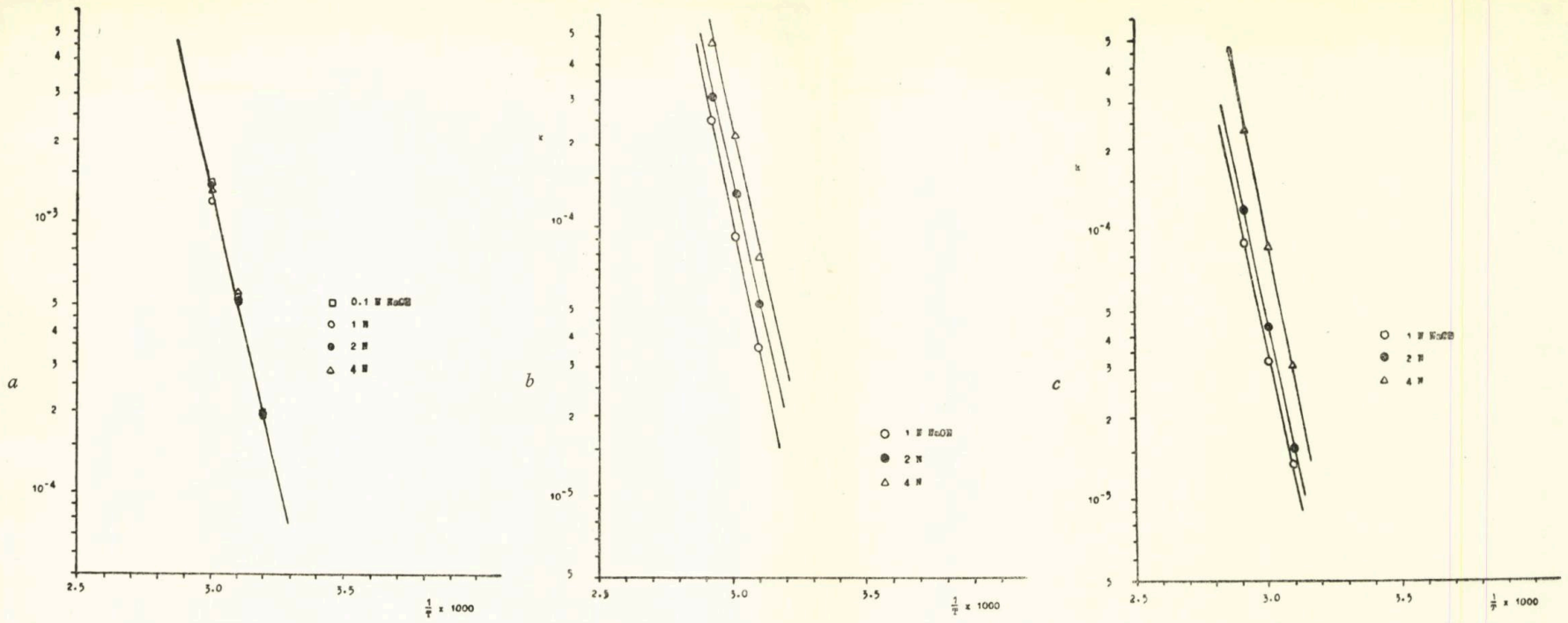


Fig. 6. — Arrhenius plots for the decomposition in aqueous NaHO solutions of:
a — glycol monoxanthate, *b* — 1,3-propanediol monoxanthate, and *c* — 1,4-butanediol monoxanthate.

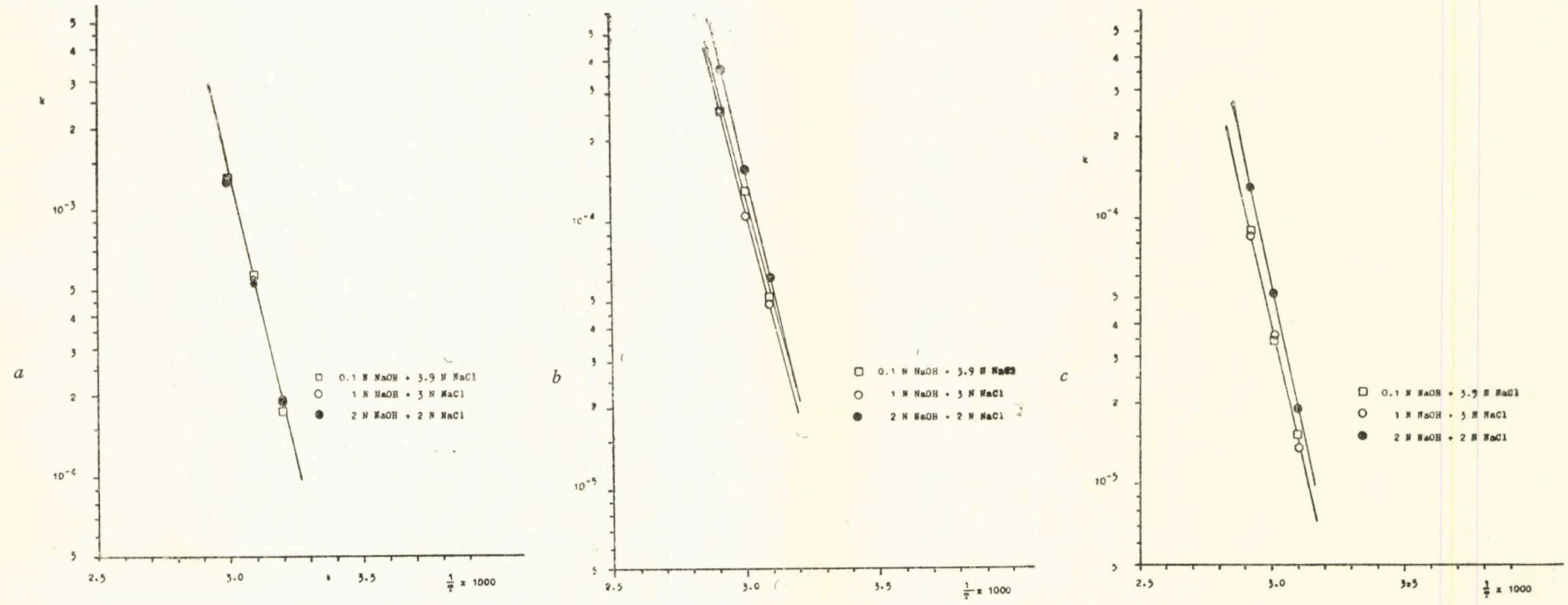


Fig. 7. — Arrhenius plots for the decomposition in aqueous solutions of NaOH + NaCl (total salt concentration is 4 *N* in all cases) of:
a — glycol monoxanthate, *b* — 1,3-propanediol monoxanthate, and *c* — 1,4-butanediol monoxanthate.

position rate half that of methyl xanthate. It seems that two methylene groups situated between the hydroxyl and xanthate groups are able to separate them effectively so that no interaction occurs.

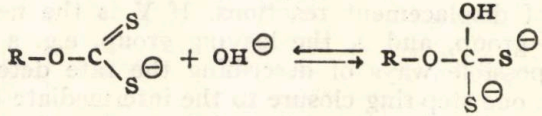
Table 3

Energy of Activation ($\Delta E^{\neq}$, [kcal/mole]), *Entropy of Activation* ($\Delta S^{\neq}$, [kcal/mole]), *Free Energy of Activation* ($\Delta F^{\neq}$, [kcal/mole]) and *Collision Number* (A, [sec^{-1}]) *for Diol Monoxanthates in KOH Solutions*

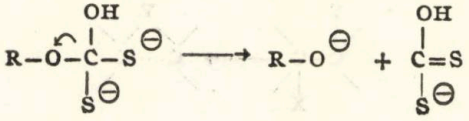
Compound	KOH conc.	$\Delta E^{\neq}$ kcal/mole	$\Delta S^{\neq}$ kcal/mole. degree	$\Delta F^{\neq}$ kcal/mole (at 50°C)	A sec^{-1}	Temp. °C
Glycol Monoxanthate	0.1 N	20.3	− 11	22.5	2.4×10^{10}	40...60
	1 N					
	2 N					
	4 N					
1,3-Propanediol Monoxanthate	0.1 N	19.6	− 18	25.5	7×10^{8}	50...70
	1 N	21.5	− 12	25.5	8×10^{9}	
	2 N	19.6	− 17	25.3	1×10^{9}	
	4 N	17.1	− 24	25.0	4×10^{7}	
			− 18			
1,4-Butanediol Monoxanthate	0.1 N	13.5	− 37	25.5	5×10^{6}	50...70
	1 N	23.4	− 10	26.2	5×10^{10}	
	2 N	18.8	− 22	26.0	1×10^{8}	
	4 N	22.5	− 19	25.6	8×10^{10}	
			− 17			

It is thus clear that the neighboring hydroxyl group has a profound effect on the decomposition of the xanthate. It would be of interest to determine whether this effect is a result of direct participation of the hydroxyl group in the reaction, or caused by an indirect electronic or steric influence.

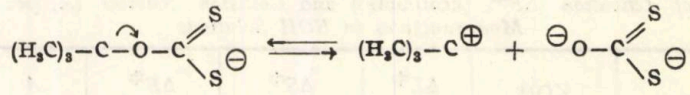
From the data in the previous paper [1], it was concluded that the methyl, ethyl, and isopropyl xanthates in aqueous alkali solution decomposed by an S_n2 reaction (bimolecular), the nucleophilic addition of $OH^{\ominus}$ ions being slow and rate determining (I) and

(I) 

the intermediate unstable compound decomposing rapidly (II):

(II) 

The decomposition of tertiary butyl xanthate on the other hand, proceeded at a rate largely independent of the $OH^{\ominus}$ ion concentration, showed a pronounced salt effect and was interpreted to be a monomolecular process classified as an S_n1 reaction with the dissociation into two ions being the rate determining step (III):

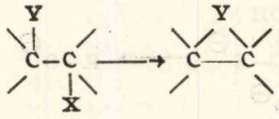
(III) 

The reaction mechanisms for the decomposition of the diol monoxanthates seem to be more complex, especially for the glycol xanthate.

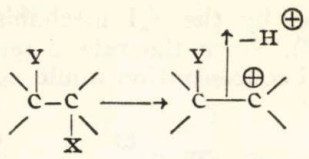
It is well known that substituent groups can influence a nucleophilic substitution reaction through their electronic effects. However, in most complex compounds, having several functional groups, in addition to the inductive and resonance effects of electron supply or withdrawal at the seat of substitution, a neighboring group participation could also be effective.

A neighboring functional group, which has a free electron pair can act as a nucleophile in an intramolecular nucleophilic substitution reaction. This means that during the reaction process, the group becomes bonded to the reaction center for an interval of time whereby a ring intermediate is formed [1], [7]. If the participation occurred during the rate determining step, the rate of reaction would be much higher than that of other similar reactions where no neighboring group participation is involved [8]. According to Hine [9], the more rapid rates could be brought about by the increased possibility for the nucleophile in the same molecule to arrange itself into a better position for attack than if it were on a different molecule. The distance of the neighboring group from the carbon atom it attacks is also a factor of considerable importance, since it could affect the reactivity [10].

Rate enhancement of the decomposition reaction could therefore be used as one criterion for detecting neighboring group participation [7]. Much evidence has been collected especially by Winstein et al. [11], that neighboring group participation in nucleophilic substitutions through the formation of intermediates, exerts profound effects on the steric course and the rates of displacement reactions. If Y is the neighboring group, e.g. a hydroxyl group, and X the leaving group, e.g. a xanthate group, there are two possible ways of describing the rate determining step. It could be either a one step ring closure to the intermediate (IV), or an ionization into a carbonium ion (V), followed by a ring closure to (IV)

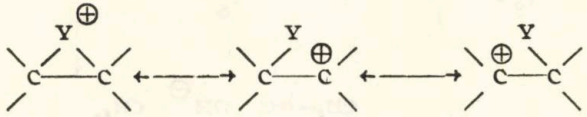
(IV) 

(V)



The contributing resonance structures of the intermediate could be:

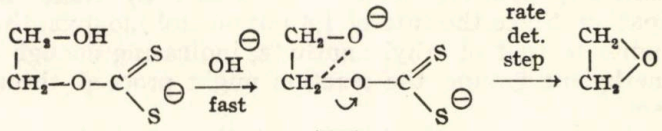
(VI)



Based on the discussion above, the very high rate observed in the decomposition of glycol monoxanthate in alkaline solutions could be attributed to the presence of the neighboring hydroxyl group, which participates in the reaction. From the experimental data it is also observed that the alkali concentration did not have any effect on the rate of decomposition. The rate remained practically constant with increase of alkali concentration. If it is assumed that no neighboring group participated in the reaction, the glycol xanthate being a primary xanthate, would decompose in alkaline solutions according to an S_n2 mechanism as previously described ((I) and (II)). A rate increase is expected with increase of alkali concentration. The constant rate observed for glycol monoxanthate could possibly be caused by neighboring group participation.

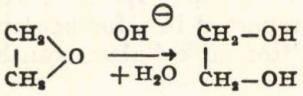
Since the reactions were performed in alkaline solutions, the neighboring hydroxyl group in glycol monoxanthate would be readily transformed into an alkoxide anion (VII). This ion, being a strong nucleophile, could react intramolecularly according to an intramolecular S_n2 mechanism. An epoxide intermediate is assumed to form (VIII), which would easily be released from its ring strain in alkaline medium by forming the glycol (IX):

(VIII)



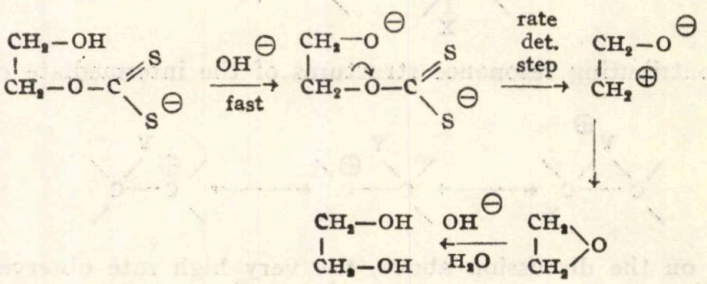
(VII)

(IX)



The ring formation (VIII) is the rate determining step, and since it is intramolecular, the reaction is unimolecular. The reaction rate should then be independent of the alkali concentration as observed. There is also a possibility that the cyclization is preceded by the formation of a ,,zwit-

terion" through ionization by the S_n1 mechanism (X). This reaction is analogous to equation (V). Since the rate determining step also in this case is unimolecular, alkali concentration would not affect the reaction rate.



(X)

Which of the two possible mechanisms in forming the intermediate would contribute most to the decomposition reaction of glycol monoxanthate is not yet clear. If inductive effects are thought to be predominant, the reactions (X) would contribute most to the decomposition reaction through the presence of alkoxide ion. Since the reactions rate is very little affected by the addition of sodium chloride to the alkaline solutions (Table 3) there is a possibility that reaction through (VIII) and (IX) predominates. The negative values of the entropy of activation would support this theory also, since the formation of the ring intermediate would restrict the motion of some of the atoms. A positive conclusion could, however, not be made. Further work with asymmetric compounds would probably give a better clarification in this problem.

A closer study of 1,3-propanediol monoxanthate and 1,4-butanediol monoxanthate decomposition in alkaline solution shows that an increase in alkali concentration causes an increase in rate. This is indicative of the usual S_n2 mechanism. The higher decomposition rate of the 1,3-propanediol monoxanthate, however, could be caused by some neighboring group participation. Since the rate of 1,4-butanediol monoxanthate decomposition is similar to that of ethyl xanthate, indicating enough separation by the two methylene groups, the reaction might proceed through a pure S_n2 mechanism.

Attempts have been made to support the conclusions on reaction mechanisms, described in these two papers by applying isotope techniques. These new studies will be reported in a forthcoming paper and discussed in relation to the decomposition of cellulose xanthate.

Received the 1 II 1970

Cellulose Research Institute,
Bandung, Indonesia
and
The Royal Institute of Technology,
Department of Polymer Technology,
Stockholm, Sweden

REFERENCES

1. Joedodibroto R., Rånby B., J. Polymer Sci., 1969, **C 28**, p. 277.
2. Lane J. F., Heine H. W., J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 1348.
3. De Witt C. C., Roper E. C., J. Am. Chem. Soc., 1932, **54**, p. 444.
4. Dux J. P., Phifer L. H., Anal. Chem., 1957, **29**, p. 1842.
5. Zahradnik R., Ztschr. Phys. Chemie, 1960, **213**, S. 318.
6. Treiber E., Monatsheft. Chemie, 1951, **82**, S. 53.
7. Streitwieser A. Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw-Hill, New York, 1962, p. 103.
8. Gould E. S., *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*. Henry Holt and Co., New York, 1959, p. 561.
9. Heine J., *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1956, p. 134.
10. Heine H. W., Siegfried W., J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, p. 489.
11. Winstein S. et. al., J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, p. 2780; Ibid., 1948, **70**, pp. 812, 816, 821, 828.

MECANISMELE DE DESCOMPUNERE A XANTOGENAŢILOR UNOR MODELE ALE CELULOZEI

Nota II

Monoxantogenaţi ai 1,2—, 1-3 şi 1-4 dioliior

(Rezumat)

Se prezintă un studiu privitor la influenţa vecinătăţii grupării hidroxilice asupra descompunerii în soluţii alcaline a monoxantogenaţilor a trei dioli (etilenglicol,1,3-propandiol şi 1,4-butandiol). Glicol-monoxantogenatul se descompune foarte rapid, 1,3-propandiol-xantogenatul se descompune mai lent, iar viteza de descompunere a 1,4-butandiol-monoxantogenatului este foarte mică şi comparabilă cu cea a etil-xantogenatului.

Creşterea alcalinităţii nu afectează viteza de descompunere a glicol-xantogenatului. În celelalte două cazuri creşterea alcalinităţii măreşte sensibil viteza de descompunere, datele experimentale indicînd un mecanism de reacţie $S_n 2$ normal. Efectele saline au fost absente în toate cele trei cazuri.

Se presupune că la descompunerea glicol-monoxantogenatului gruparea vicinală hidroxilică participă printr-un mecanism de substituţie intramolecular cu formarea într-o fază primară intermediară a unui ciclu epoxidic.

Cu cît este mai mare distanţa între gruparea hidroxilică şi cea de xantogenat, cu atît va fi mai mică influenţa primei grupări asupra reacţiei de descompunere.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Spectrele de adsorbţie în soluţie apoasă 0,1 *N* de KOH a glicol-monoxantogenatului (*a*) şi 1,4 — butandiol-monoxantogenatului (*b*) la concentraţia de $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ *M* şi respectiv $5 \cdot 10^{-5}$ *M*.

Fig. 2. — Spectrele de absorbţie ale: *a* — izopropil-xantogenatului de sodiu ($5 \cdot 10^{-5} M$) în soluţii apoase 0,05 *N* de NaOH [5] şi *b*—sării de sodiu a xantogenatului de celuloză şi a tritiocarbonatului de sodiu în soluţii 0,01 *N* de NaOH în apă [4].

Fig. 3. — Absorbţia (*A*) în timp a glicol-monoxantogenatului în soluţii apoase de NaOH la 40°C.

Fig. 4. — Absorbţia (*A*) în timp a 1,4-butandiol-monoxantogenatului în soluţii apoase de KOH la 60°C.

Fig. 5. — Efectul alcalinității asupra vitezelor de descompunere la 50°C. a: *a* — glicol-monoxantogenatului în soluții apoase de KOH, NaOH și NaOH + NaCl (concentrația totală în acest caz este de 4 *N*) și *b* — 1,3-propandiol-monoxantogenatului și 1,4-butandiol-monoxantogenatului în soluții apoase de KOH.

Fig. 6. — Curbele Arrhenius pentru descompunerea în soluții apoase de NaOH a: *a* — glicol-monoxantogenatului, *b* — 1,3-propandiol-monoxantogenatului, *c* — 1,4 butandiol-monoxantogenatului.

Fig. 7. — Curbele Arrhenius pentru descompunerea în soluții apoase de NaOH + NaCl (concentrația totală a sării este 4 *N* în toate cazurile) a: *a* — glicol-monoxantogenatului, *b* — 1,3-propandiol-monoxantogenatului, *c* — 1,4-butandiol-monoxantogenatului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DI[illegible] IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 661.728.84

ÜBER KINETIK UND MECHANISMUS VON XANTHOGENAT-BILDUNG UND -ZERSETZUNG

VON

BURKART PHILIPP und HORST DAUTZENBERG

Bei den zahlreichen, im Zusammenhang mit der Xanthogenatreaktion der Cellulose durchgeführten Untersuchungen lassen sich zwei wesentliche Arbeitsrichtungen erkennen, deren eine sich mit dem Verlauf dieser Umsetzung unter heterogenen Bedingungen in Abhängigkeit von verschiedenen technischen Reaktionsparametern und der übermolekularen Struktur des Cellulosematerials befasst (vgl. z.B. [1]), während sich die andere mit dem Ziel einer grundsätzlichen Aufklärung von Kinetik und Mechanismus der Xanthogenatreaktion der Umsetzung im homogenen System unter weitgehender Heranziehung von Modellsubstanzen zuwendet. Im folgenden soll ein Überblick über unsere Beiträge zur zweiten Arbeitsrichtung gegeben werden, wobei zunächst die Xanthogenatbildung und -zersetzung bei niedermolekularen Modellsubstanzen betrachtet, dann der Reaktionsverlauf am Cellulosemolekül dem dieser niedermolekularen Modellsubstanzen gegenübergestellt und schliesslich der Einfluss einer Modifizierung des Grundbausteins der Polysaccharidkette auf den Reaktionsverlauf erörtert wird. Dabei wird ausschliesslich auf die Ergebnisse eingegangen; hinsichtlich der von uns benutzten, auf einer Kombination von Polarographie und Spektralphotometrie beruhenden Mess- und Auswertmethodik muss auf entsprechende Detail-Publikationen [2] ... [6] verwiesen werden.

Dem Bruttovorgang der *Xanthogenierung niedermolekularer Alkohole*

$$ROH + CS_2 + OH' \xrightarrow{k_x} ROCSS' + H_2O$$

liegen die Einzelschritte

$$ROH + OH' \rightleftarrows RO' + H_2O, \quad RO' + CS_2 \xrightarrow{k'_x} ROCSS'$$

zugrunde, von denen der zweite, also die nukleophile Addition eines Alkoxyanions an eine CS_2-Molekel, geschwindigkeitsbestimmend ist. Die sogenannte

„scheinbare Xanthogenierungs-RGK" k_x ist der sogennante „wahren Xanthogenierungs-RGK" k'_x der bimolekularen Elementarreaktion RO′ + + CS_2 → ROCSS′ und der Dissoziationskonstanten $K_{Diss.}$ des Alkohols proportional. Während k'_x ausschliesslich von der Nukleophilie des Alkoxyanions gegenüber CS_2 abhängt, wird die die Bruttoumsetzung charakterisierende Grösse k_x ausserdem von der Acidität des Alkohols bestimmt. Mit steigender Acidität der OH-Gruppe nimmt k'_x und somit die Nukleophilie des Anions gegenüber CS_2 merklich ab (Abb. 1). Änderungen in der Acidität der Hydroxylgruppe bzw. in der Nukleophilie des entsprechenden

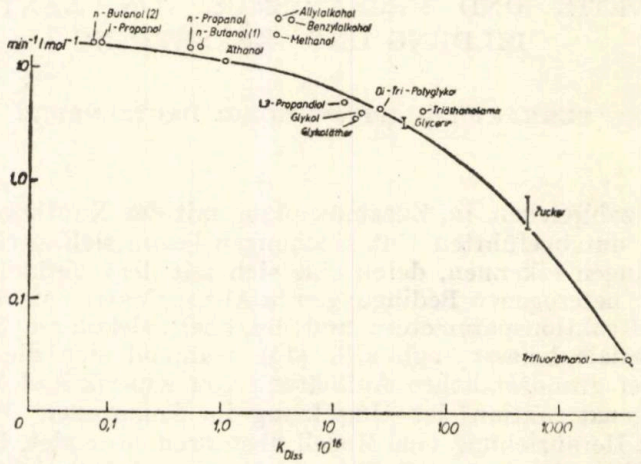


Abb. 1. — Wahre Xanthogenierungs-RGK k'_x in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstanten der alkoholischen Hidroxylgruppen (entnommen aus Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, 20, S. 116).

Anions wirken sich also im allgemeinen gegenläufig auf die RGK k_x der Bruttoreaktion aus, wobei für schwach bis mässig acide Hydroxylverbindungen die Aciditätserhöhung zu überwiegen scheint und k_x mit steigender $K_{Diss.}$ bei etwa $K_{Diss.} \approx 10^{-13}$ ein Maximum erreicht, da dann im Bereich noch höherer Acidität die Nukleophilie des Anions, also k'_x, sehr steil abfällt. Die bereits bekannte hohe Xanthogenierungsgeschwindigkeit vicinaler Diole ist nach unseren Ergebnissen offensichtlich ein Sonderfall einer generellen, durch Aciditätserhöhung verursachten Zunahme der scheinbaren Xanthogenierungs-RGK k_x einer OH-Gruppe durch die Gruppierung —O—C—C—OH. Bei den einfachen Zuckern scheinen die Unterschiede in k_x für die vicinalen OH-Gruppen an C_2, C_3 und C_4 einerseits, die isolierte OH-Gruppe an C_6 andererseits bei Glucose, Xylose, Methylglucosid und Cellobiose verhältnismässig gering zu sein, während die mittlere Xanthogenierungs-RGK für die sekundären OH-Gruppen der Mannose

deutlich niedriger liegt, wahrscheinlich wegen einer Reaktionshemmung bei der OH-Gruppe am C_2-Atom infolge deren axialer Stellung zum Glucosering.

Bei der *Zersetzung* ist ein allen Xanthogenaten gemeinsamer Reaktionsweg die Umkehrung der Bildungsreaktion nach

$$ROCSS' + H_2O \xrightarrow{k_{Dex.}} ROH + CS_2 + OH'.$$

Selbst bei sogenannten stabilen Xanthogenaten (z.B. Äthylxanthogenat) lässt sich in einer frisch hergestellten Lösung die zeitliche Konzentrationszunahme an freiem CS_2 exakt messen und hieraus $k_{Dex.}$ berechnen. Die „Dexanthogenierungs-RGK" $k_{Dex.}$ erweist sich in einem weiten Bereich zwischen etwa pH = 8 und pH = 13 als praktisch unabhängig vom pH-Wert. Für die unmittelbare Beteiligung von H_2O-Molekeln an der Zerfallsreaktion spricht die steile Abnahme von $k_{Dex.}$ bei allmählichem Übergang vom wässrigen zum nichtwässrigen Reaktionsmedium, z.B. Dimethyl-

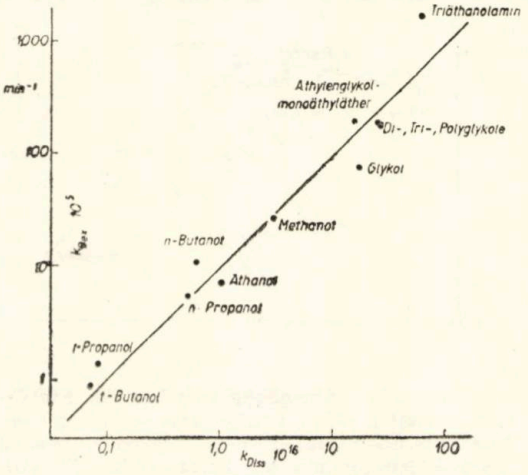


Abb. 2. — Zusammenhang zwischen der bei 20°C und $J = 1$ gemessenen Dexanthogenierungs-RGK verschiedener Xanthogenate und der Dissoziationskonstanten des zugrundeliegenden Alkohols (entnommen aus Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, **20**, S.183).

sulfoxid. Eine Variation der Struktur des zugrundeliegenden Alkohols liefert für $k_{Dex.}$ ebenfalls eine recht deutliche Abhängigkeit von der Dissoziationskonstanten des Alkohols entsprechend Abb. 2: je acider die alkoholische Hydroxylgruppe, desto grösser ist $k_{Dex.}$ Bei den einfachen Zuckern fanden wir in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen an Cellulose selbst (z.B. [2]) signifikante Unterschiede in $k_{Dex.}$ zwischen Xanthogenatgruppen in „vicinaler" und solchen in „isolierter" Stellung, indem die RGK für Xanthogenatgruppen in C_2-, C_3- oder C_4-Stellung für verschiedene

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Zucker bei 300 ... 600.10^{-5} min^{-1} (pH = 8,5 ; 20 °C ; Ionenstärke $J = 1$), für Xanthogenatgruppen in C_6-Stellung dagegen ziemlich übereinstimmend bei etwa 40 min^{-1} lag. Es erscheint offensichtlich berechtigt, Xanthogenierung und Dexanthogenierung entsprechend

$$ROH + CS_2 + OH' \underset{k_{Dex.}}{\overset{k_x}{\rightleftharpoons}} ROCSS' + H_2O$$

als ein Quasigleichgewicht zu betrachten und dieses für den einzelnen Alkohol durch eine Stabilitätskonstante $K = k_x/k_{Dex.}$ zu charakterisieren, wobei die in Abb. 3 gezeigte Änderung von K mit der Dissoziationskonstanten $K_{Diss.}$ des Alkohols auf Grund der bereits diskutierten Abhängigkeit der Einzelgrössen k_x und $k_{Dex.}$ von $K_{Diss.}$ ohne weiteres verständlich ist. Allerdings muss bei solchen Überlegungen berücksichtigt werden, dass K nur ein *Quasi*gleichgewicht kennzeichnet, das durch einen ständigen irreversiblen CS_2-Verbrauch infolge Umsetzung mit OH'-Ionen zum Dithio-

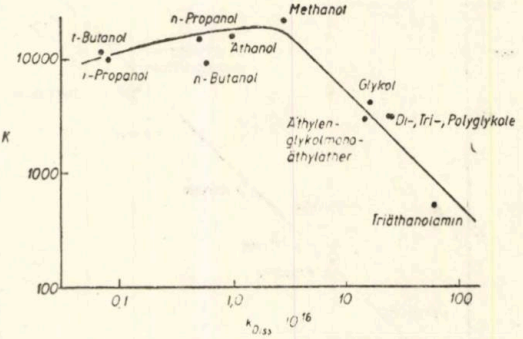
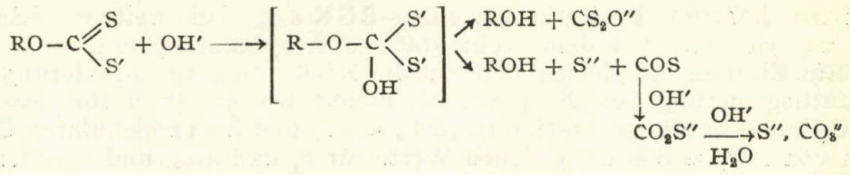


Abb. 3. — Zusammenhang zwischen der Stabilitätskonstanten K von Xanthogenaten und der Dissoziationskonstanten den zugrundeliegenden Alkohols (entnommen aus Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, **20**, S. 183)

carbonat laufend gestört wird, wobei an dieser Stelle bemerkt sei, dass Dithiocarbonat weder xanthogenierend wirkt, noch bei seiner Zersetzung etwa freien CS_2 zurückliefert, sondern vielmehr zu COS und Sulfid zerfällt [7]. Ausserdem stellt die hier beschriebene Dexanthogenierung unter Abspaltung von freiem CS_2 keinesfalls den einzig möglichen Zerfallsweg für ein Xanthogenat dar. In stark alkalischer Lösung (pH > 13) konkurriert mit der CS_2-Abspaltung bei steigender Alkalität in zunehmendem Masse eine auf direkte Umsetzung mit OH'-Ionen zurückzuführende irreversible Zersetzung, bei der aus einem offenbar primär entstehenden Reaktionskomplex sowohl Dithiocarbonationen, als auch unabhängig davon Sulfid und COS abgespalten werden können, wobei letzteres über Monothiocarbonat rasch weiter zu Sulfid und Carbonat umgesetzt wird:



In 10 *m* NaOH ist dieser Zerfallsweg bei stabilen (Äthylxanthogenat) wie bei leicht zersetzlichen (Glykolxanthogenat) Xanthogenaten der allein vorherrschende, wobei Sulfid und Dithiocarbonat in einem unterschiedlichen, von der Konstitution des zugrundeliegenden Alkohols abhängigen Molverhältnis entstehen. Auf Xanthogenate mehrwertiger Alkohole mit nicht zu weit voneinander entfernten OH-Gruppen beschränkt ist eine unter Mitwirkung von H_2O-Molekeln und/oder OH-Ionen verlaufende, schon bei niedriger Alkalität (pH $\approx$ 8) zu Sulfid und COS als Primärprodukte führende dritte Zersetzungsreaktion beschränkt, die besonders ausgeprägt beim Glykolxanthogenat beobachtet wird und deren Anteil an der Gesamtzersetzung im pH-Bereich 8...14 mit steigender Alkalität auf Kosten der CS_2-Abspaltung zunimmt. Bei den Xanthogenaten niedermolekularer Zucker tritt dieser Reaktionsweg gegenüber der CS_2-Abspaltung zurück; nur beim Xanthogenat der Mannose wurde schon bei pH $\approx$ 8 eindeutig H_2S als Zersetzungsprodukt in einer Menge von etwa 30 Mol % des gleichzeitig abgespaltenen CS_2 gefunden, während Xylosexanthogenat ausschliesslich unter CS_2-Abspaltung zerfiel.

Erweitert man die bisherigen Betrachtungen von niedermolekularen Alkoholen und Zuckern auf das *Makromolekül der Cellulose*, so erhebt sich erstens die Frage nach dem hier gültigen Reaktionsmechanismus, vor allem für die Zersetzung, zweitens die Frage nach dem Einfluss von Kettenlänge und jeweiligem Substitutionsgrad an Xanthogenatgruppen auf die Kinetik von Xanthogenatbildung und -zersetzung und schliesslich drittens die Frage nach dem unterschiedlichen Verhalten der vicinalen OH-Gruppen an C_2 und C_3 einerseits, der isolierten OH-Gruppe an C_6 andererseits. Für die Xanthogenat*bildung* besteht keine Veranlassung, einen anderen als den für niedermolekulare Alkohole diskutierten Mechanismus anzunehmen. Bei der Zersetzung ist in dem weiten pH-Bereich zwischen pH = 8 und 14 ausschliesslich eine CS_2-Abspaltung, also die „reversible Dexanthogenierung" zu berücksichtigen; erst bei Laugenkonzentrationen oberhalb 1 *m* ist eine direkte Umsetzung mit OH'-Ionen eindeutig feststellbar, deren prozentualer Anteil an der Gesamtzersetzung mit steigender Laugenkonzentration zunimmt und in 10 *m* NaOH mehr als 95 % beträgt, wobei Sulfid und Dithiocarbonat in annähernd gleichen molaren Mengen als Primärprodukte gebildet werden. Diese Umsetzung mit OH'-Ionen führt zwangsläufig zu einem Anstieg der Gesamt-Zersetzungs-RGK mit der Laugenkonzentration, der allerdings auf Grund der um ca. zwei Zehner-

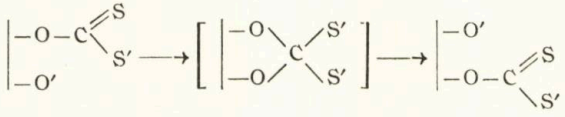
potenzen höheren Dexanthogenierungs-RGK $k_{Dex.}$ bei weitem nicht so steil ist wie etwa bei dem recht stabilen Äthylxanthogenat.

Ein Einfluss der Kettenlänge auf die RGK von Xanthogenierung und Dexanthogenierung besteht praktisch nicht; wir erhielten für level-off-*DP*-Cellulose aus Regeneratfasern ($DP_v \approx 40$) und hochmolekularen Cellulosen von $DP_v \approx 300$ die gleichen Werte für k_x und $k_{Dex.}$ und konnten bei der Xanthogenierung von durch weitgehende homogene Hydrolyse erhaltenen Oligomerengemischen schon bei einem etwa der Cellotetraose entsprechenden Präparat innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methodik die gleichen RGK-Werte für k_x und $k_{Dex.}$ feststellen wie für Cellulose selbst. Die Höhe des durch Xanthogenierung erreichten Substitutionsgrades (< 20 bis > 140) lässt nach Ergebnissen von Samuelson [8] und von uns die Einzel-RGK-Werte für die Abspaltung von Xanthogenatgruppen aus C_2-, C_3- bzw. aus C_6-Stellung praktisch unbeeinflusst, d.h., es spielt für die durch Umsetzung mit H_2O-Molekeln erfolgende CS_2-Abspaltung offensichtlich keine Rolle, ob im gleichen oder im benachbarten Glukosering weitere Xanthogenatgruppen oder ausschliesslich unsubstituierte OH-Gruppen vorhanden sind. Die Geschwindigkeit der Xanthogenatbildung hingegen hängt nach eingehenden Untersuchungen von Samuelson [9] recht erheblich vom bereits erreichten Substitutionsgrad ab, indem die RGK k_x für vicinale wie für isolierte OH-Gruppen mit steigendem Substitutionsgrad sinkt, vielleicht, weil die bereits vorhandenen negativen Substituenten die Anionisierung weiterer OH-Gruppen erschweren.

Die in den vorgangenen zwei Jahrzehnten einen Schwerpunkt der gesamten Celluloseforschung bildende Frage nach der unterschiedlichen Reaktivität der Hydroxylgruppen im Glukosering und damit nach der Substituentenverteilung bei unvollständig substituierten Cellulosederivaten ist gerade für technische Cellulosexanthogenatlösungen auch von erheblicher praktischer Bedeutung. Das schon erwähnte Quasigleichgewicht von Xanthogenierung und Dexanthogenierung führt beim Viskose-Nachreifeprozess zu einer Umverteilung der Xanthogenatgruppen von der $C_{2,3}$-Position zur C_6-Position, die durch die Reaktivitätsverhältnisse bei der Xanthatgruppenbildung wie bei ihrer Abspaltung gleichermassen verursacht wird. In guter Übereinstimmung mit von Elmgren auf völlig anderem Wege erhaltenen Daten [10] konnten wir zeigen, dass in $\approx 1\ m$ NaOH die RGK für die Xanthogenierung der C_6-Position etwa viermal so hoch liegt wie die mittlere RGK für die beiden sekundären OH-Gruppen, während bei unseren Untersuchungen an monomeren Zuckern diese Bevorzugung der C_6-Stellung nicht nachgewiesen werden konnte, hier also offensichtlich das Verhalten des Cellulose-Makromoleküls vom niedermolekularen Modell abweicht. Für beide Xanthogenierungs-RGK, d.h. ${}_6k_x$ und ${}_{2,3}k_x$, ergibt sich eine unterschiedliche Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration, und wir prüfen zu Zeit, inwieweit hieraus Rückschlüsse auf die Dissoziationskonstanten der Hydroxylgruppen ${}_6K_{Diss.}$ und ${}_{2,3}K_{Diss.}$ möglich sind. Aus dieser unterschiedlichen Änderung der beiden Xanthogenierungs-RGK mit der NaOH-Konzentration folgt zwangsläufig auch eine Abhängigkeit der Substituenten-

verteilung im Glukosering von der Laugenkonzentration bei einer homogenen Xanthogenierung der Cellulose.

Hinsichtlich einer Zersetzung unter CS_2-Abspaltung (Dexanthogenierung) erweisen sich andererseits die C_6-Xanthatgruppen als viel stabiler als die an C_2 und C_3, ähnlich wie für monomere Zucker bereits beschriebenen. Der Quotient ${}_{2,3}k_{Dex.}/{}_{6}k_{Dex.}$ liegt nach mit unterschiedlicher Methodik durchgeführten Messungen von D o l b y und Samuelson [11] und von uns [2] im pH-Bereich zwischen etwa 8 und 13 bei Raumtemperatur bei ca. 15 und ändert sich mit der Temperatur verhältnismässig wenig. Mit steigender NaOH-Konzentration nehmen beide Dexanthogenierungs-RGK erheblich ab, und zwar ${}_{6}k_{Dex.}$ stärker als ${}_{2,3}k_{Dex.}$, aber auch in 10 *m* NaOH erfolgt die CS_2-Abspaltung aus einer C_6-Xanthatgruppe noch erheblich langsamer als aus einer in $C_{2,3}$-Stellung. Allerdings ist bei solch hohen NaOH-Konzentrationen die reversible Dexanthogenierung als Zersetzungsreaktion völlig in den Hintergrund getreten und wie bei niedermolekularen Xanthogenaten eine direkte Umsetzung der Xanthogenatgruppe mit Hydroxylionen massgebend. Auch für diesen Zersetzungsmechanismus zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen $C_{2,3}$- und C_6-Xanthogenat, vor allem hinsichtlich der Abhängigkeit der RGK von der NaOH-Konzentration. Während für C_6-Xanthogenat die RGK dieser irreversiblen Zersetzung mit der Hydroxylionenkonzentration recht steil ansteigt, beobachtet man für $C_{2,3}$-Xanthogenat keinen gesicherten RGK-Anstieg, so dass die Gesamt-Zersetzungs-RGK des C_6-Xanthogenats in 10 *m* NaOH höher liegt als die des $C_{2,3}$-Xanthogenats. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Arten von Xanthogenatgruppen hinsichtlich dieser irreversiblen Umsetzung mit Hydroxylionen lässt sich vorerst nicht sicher erklären, hängt aber offenbar mit der vicinalen Stellung der beiden sekundären OH-Gruppen im Glukosebaustein der Cellulose zusammen. Man könnte vielleicht vermuten, dass bei hoher Hydroxylionenkonzentration neben der irreversiblen Reaktion auch eine — allerdings mit unserer Methodik nicht nachweisbare — reversible Umsetzung zwischen Xanthogenat und einem benachbarten Alkoxyanion nach dem Schema



ablaufen kann. Diese nicht über freien CS_2 als Zwischenprodukt führende „Umxanthogenierung" könnte dann zu einer gewissen Stabilisierung der Xanthogenatgruppen in $C_{2,3}$-Stellung gegenüber einer irreversiblen Umsetzung mit OH'-Ionen führen. Der Einsatz von Zellstoffen mit einem gewissen Anteil an „Fremdpolysacchariden" im technischen Viskoseprozess wie auch die Notwendigkeit eines oxydativen Kettenabbaus bei der „Vorreife" der Alkalicellulose vor der Xanthogenierung werfen zwangsläufig die Frage nach dem *Xanthogenierungsverhalten von sogennanten „Hemicellu-*

losen" und durch Redox-Prozesse *modifizierter Celluloseketten* auf. Wir bestimmten daher die mittlere scheinbare RGK der Xanthogenatbildung $\bar{k}_x$ wie auch die RGK der reversiblen Dexanthogenierung $k_{Dex.}$ für eine Reihe von Hemicellulosen, für anoxidierte Kettenbruchstücke enthaltende Alkaliextrakte vorgereifter Alkalicellulosen sowie für einige „Dicarboxylcellulosen" und „Dialkoholcellulosen", die wir durch Oxydation mit Chlorit bzw. durch Reduktion mit $NaBH_4$ aus Perjodatoxycellulosen („Dialdehydcellulosen") erhalten hatten [12].

Eine Erhöhung der Anzahl primärer alkoholischer Hydroxylgruppen durch Ringspaltung zwischen den C-Atomen 2 und 3 („Dialkoholcellulosen") führt zu einem Anstieg von $\bar{k}_x$ und bestätigt damit die raschere Xanthogenierbarkeit primärer alkoholischer Hydroxylgruppen in der Polysaccharidkette. Hingegen bewirkt der Einbau von Carboxylgruppen eine signifikante Abnahme von $\bar{k}_x$, die besonders ausgeprägt bei Carboxymethylcellulose auftritt. Gleichzeitig wird die RGK der Dexanthogenierung ${}_{2,3}k_{Dex.}$ und im Falle der vergleichsweise mit herangezogenen Carboxymethylcellulose auch ${}_{6}k_{Dex.}$ deutlich erhöht, so dass insgesamt gesehen der unter bestimmten Reaktionsbedingungen erreichbare Substitutionsgrad bei modifizierten Cellulosen hohen Carboxylgehalts absinkt. Die Bestimmung von $\bar{k}_x$ und $k_{Dex.}$ für eine Reihe von Hemicellulosen (Steinnussmannan A, Buchenxylan, Lärchenarabogalactan, β- und γ-Cellulose aus Fichten- und Buchenzellstoff) sowie für Alkalicelluloseextrakte brachte mit Ausnahme einer recht hohen Xanthogenierungs-RGK bei Mannan ($\bar{k}_x$ bei 20 °C in 1 *m* NaOH 1,8 $l^2\ min^{-1}\ mol^{-2}$ gegenüber 1,2 $l^2\ min^{-1}\ mol^{-2}$ bei Cellulose) keine bemerkenswerten qualitativen Unterschiede gegenüber Cellulose.

Bei Präparaten mit hohem Carboxylgehalt (Alkalicelluloseextrakte) trat die erwartete Abnahme von $\bar{k}_x$ und Zunahme von $k_{Dex.}$ auf. Zusammenfassend kann man feststellen, dass die beim Einsatz von Holzzellstoffen in den Viskoseprozess eingehenden Begleit-Polysaccharide wie auch anoxydierte Kettenbruchstücke in vorgereifter Alkalicellulose weder ein wesentliches Hindernis für eine Xanthogenierung darstellen, noch in einem für technischen Holzzellstoff ins Gewicht fallenden Umfang bei der Xanthogenierung bevorzugt werden und so einen übermässigen CS_2-Verbrauch bedingen. Die rein chemische Seite der homogenen Xanthogenierung solcher Verbindungen kann heute als weitgehend geklärt angesehen werden, und weitere Überlegungen und Untersuchungen zum Einfluss von Hemicellulosen und anoxydierten Kettenbruchstücken auf den Viskoseprozess werden sich vor allem mit den spezifischen Parametern des heterogenen Reaktionssystems, z.B. der übermolekularen Struktur der Alkalicellulose und der unterschiedlichen Accessibilität darin enthaltener Hemicellulosen, auseinandersetzen müssen.

Gerade diese zuletzt aufgeworfene Problematik zeigt deutlich Aussagemöglichkeiten und Grenzen homogenkinetischer Modelluntersuchungen zur Bildung und Zersetzung des Cellulosexanthogenats im technischen Viskoseprozess. Während wir heute dank der Resultate solcher Arbeiten

Tabelle 1

Xanthogenatbildung und -zersetzung bei modifizierten Cellulosen

Präparat	*m* Mol COOH pro Mol Glukoseringe	*m* Mol primäre OH an C_2 und C_3 pro Mol Glukoseringe	$\bar{k}_x$ [$l^2 min^{-1} mol^{-2}$] 20°C, 1 *m* NaOH	$k_{Dex.}$ [min^{-1}] 20°C, pH=8,5, J=1	
				sek. Gruppen	prim. Gruppen
Cellulose II unbehandelt	4	—	1,21	510	29
Dialkoholcellulose I	5	265	1,54	510	50
Dialkoholcellulose II	4	490	2,06	515	50
Dicarboxylcellulose I	155	—	0,79	568	40
Dicarbonylcellulose II	254	—	0,62	705	40
Carboxymethyl-cellulose	820	—	0,44	1 030	98

gesamten Nachreifeverlauf einschliesslich der dabei auftretenden Umsetzungen des CS_2 zu niedermolekularen „Nebenprodukten" auch in Gegenwart von Viskosezusatzmitteln durch ein System von Geschwindigkeitsgleichungen im Prinzip mathematisch erfassen können, muss bei der Xanthogenierung zusätzlich die übermolekulare Struktur der Cellulose, d.h. vor allem die Accessibilität der Alkalicellulose für den CS_2 und die Änderung der Reaktivitätsverhältnisse für die einzelnen OH-Gruppen im Glukosering durch intermolekulare Wasserstoffbrücken, berücksichtigt werden, und es bedarf zweifellos noch gründlicher systematischer Untersuchungen, speziell zum Einfluss der verschiedenen technischen Reaktionsparameter auf die Verteilung der Xanthogenatgruppen im Glukosering, längs der Einzelkette wie auch von Kette zu Kette, bevor eine vollständige reaktionskinetische Beschreibung der „Sulfidierung" im technischen Viskoseprozess möglich wird.

Eingegangen am 27. I 1970

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin,
Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof,
Deutsche Demokratische Republik

LITERATURVERZEICHNIS

1. Philipp B., Faserforsch. u. Textiltechn, 1957, **8**, S. 45–53.
2. Bär H. J., Dautzenberg H., Philipp B., Faserforsch. u. Textiltechn., 1966, **17**, S. 551–558.
3. Bär H. J., Dautzenberg H., Philipp B., Z. Physikal. Chemie (Leipzig), 1968, **237**, S. 145–156.
4. Philipp B., Dautzenberg H., Schmiga W., Faserforsch. u. Textiltechn. 1969, **20**, S. 111–117.
5. Philipp B., Dautzenberg H., Schmiga W., Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, **20**, S. 179–184.
6. Dautzenberg H., Philipp B., Faserforsch. u. Textiltechn. 1969, **20**, S. 213–218.
7. Dautzenberg H., Philipp B., Z. anorg. u. allgem. Chemie, (im Druck).

8. Andersson L., Samuelson O., Svensk Papperstidn., 1967, **70**, pp. 567–570.
9. Andersson L., Samuelson O., Svensk Papperstidn., 1968, **71**, pp. 727–730.
10. Elmgren H., Archiv f. Kemi, 1965, **24**, pp. 237–287.
11. Dolby J., Samuelson O., Svensk Papperstidn., 1965, **68**, pp. 136–140.
12. Philipp B., Dautzenberg H., Schmiga W., Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, **20**, S. 573–577.

ASUPRA CINETICII ȘI MECANISMULUI DE FORMARE ȘI DESCOMPUNERE A XANTOGENATULUI

(Rezumat)

Se prezintă o expunere de sinteză privind contribuțiile autorilor la elucidarea problemelor de cinetică și a mecanismului procesului de xantogenare, în mediu omogen și la folosirea unor substanțe model.

Din considerarea procesului de formare și descompunere a xantogenatului la substanțele model, cu greutate moleculară mică, și din concluziile privitoare la desfășurarea procesului în cazul celulozei, se trag concluzii cu privire la influența pe care o exercită lanțul polizaharidic asupra vitezei de reacție.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Constanta reală a vitezei de reacție a xantogenării, k'_x, în funcție de constantele de disociație ale grupelor hidroxilice alcoolice (din Faserforsch. u. Textiltechnik, 1969, **20**, S. 116).

Fig. 2. — Dependența dintre constanta vitezei de reacție a dexantogenării, la $t = 20°C$ și $J = 1$, pentru diferiți xantogenați și constantele de disociație ale alcoolilor de plecare (din Faserforsch u. Textiltechnik, 1969, **20**, S. 180).

Fig. 3. — Dependența dintre constantele de stabilitate ale xantogenaților și constantele de disociație ale alcoolilor de plecare (din Faserforsch. u. Textiltechnik, 1969, **20**, S. 183).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 66.095.2 ; 662.766

POLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES

Note IX
SUR LA CAPACITÉ DE POLYMÉRISATION DU PHÉNYLACÉTYLENE

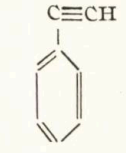
PAR

KIM TAL HEN et SVETLANA DUMITRESCU

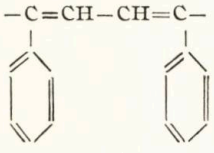
On sait déjà depuis longtemps que par polymérisation les dérivés acétyléniques ne donnent pas des composés macromoléculaires à grande masse moléculaire. On a fourni de nombreux explications quant à ce problème.

Pour des considérations cinétiques, il faut observer que la réactivité du produit diminue au fur et à mesure que le degré de polymérisation croît. Pour illustrer cette assertion nous avons effectué le calcul HMO (la méthode des orbitales moléculaires de Hückel) du monomère de phénylacétylène (I), du dimère 1,4 (II), du dimère 1,3 (III), du trimère 1, 4, 6 (IV), du quadrimère 1,3, 6, 8 (V) et du quadrimère 1, 3, 5, 7 (VI). L'appréciation de la réactivité a été basée sur la valence libre moyenne des atomes finals de carbone dans la chaîne polyphénylacétylénique.

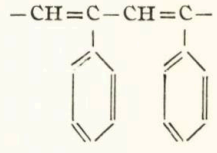
Le calcul HMO a porté sur les molécules suivantes :



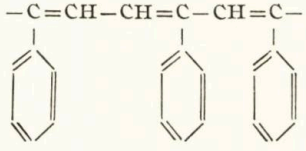
(I)



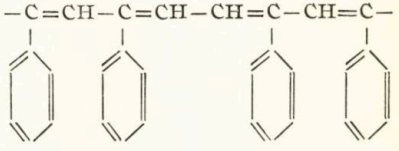
(II)



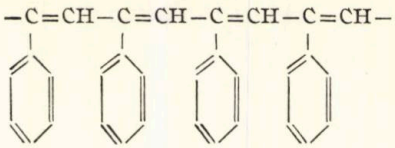
(III)



(IV)



(V)

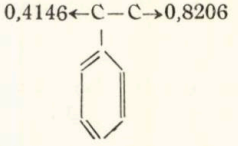


(VI)

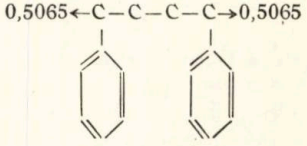
Les résultats obtenus pour les molécules (I) ... (IV) ont été publiés auparavant [1]. Il faut ajouter que le calcul a été effectué en considérant l'intégrale coulombienne $\alpha_{C\equiv C} = \alpha_{C=C}$ et l'intégrale d'échange $\beta_{C\equiv C} = \beta_{C=C}$.

Pour le quadrimère 1, 3, 6, 8 (V) et le quadrimère 1, 3, 5, 7 (VI) on a effectué le calcul HMO dans le but de déterminer la valence libre des atomes de carbone se trouvant aux deux bouts des molécules dans les oligomères respectifs. Les équations séculières correspondantes ont été de l'ordre 32 et ont été résolues à l'aide de l'ordinateur ,,Daccic — Fortran RSR''.

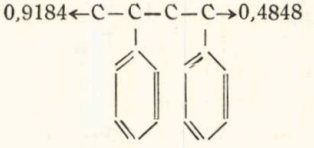
Les valences libres des atomes de carbone situés aux extrémités de la molécule sont les suivantes :



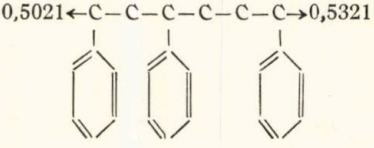
(I)



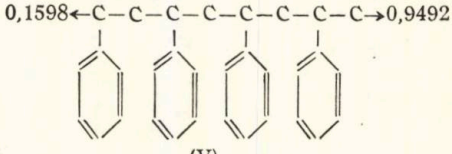
(II)



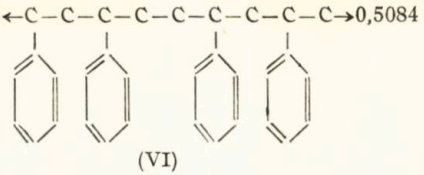
(III)



(IV)



(V)



(VI)

Quant au monomère de phénylacétylène, on a choisi la moyenne de la valence libre des atomes de carbone C ≡ C où l'on peut procéder à la polymérisation.
|

Le tableau 1 indique les valeurs moyennes des valences libres calculées pour chaque paire d'oligomères au même degré de polymérisation, ainsi que la valeur de la valence libre du monomère.

Tableau 1

Monomère	Dimère	Quadrimère
0,6176	0,6041	0,5315

Il ressort de ce tableau que la réactivité de la macromolécule diminue au fur et à mesure que le degré de polymérisation croît.

On met en évidence par voie expérimentale la diminution de la capacité de polymérisation ultérieure des fractions arrivées à un degré de polymérisation limite. Ce degré est lié à la nature du polymère acétylénique, aux conditions et au mécanisme dont dépend le déroulement de la polymérisation et de la nature du catalyseur.

Reçue le 11 XII 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie macromoleculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Dumitrescu Sv., Chirvu G., Simionescu Cr., Sahini C., Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *1–2*, pp. 271–275.

POLIMERIZAREA DERIVAȚILOR ACETILENICI

Nota IX

Asupra capacității de polimerizare a fenilacetilenei

(Rezumat)

Se efectuează calculul orbitalilor moleculari Hückel pentru fenilacetilenă și oligomerii săi. Valorile în continuă scădere ale coeficienților de valență liberă ai atomilor de carbon terminali ai lanțului polifenilacetilenic crescător, explică scăderea capacității de polimerizare a macroradicalilor pe măsura creșterii gradului lor de polimerizare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 668.474

BEITRAG ZUM STUDIUM DER INTERAKTION VON DIMETHYLOLHARNSTOFF MIT LIGNINSULFOSÄUREN

VON

A. BLAŽEJ, L. ŠUTY und V. DEMIANOVÁ

1. Vorwort

Eine Ausnützungsmöglichkeit des Lignin aus Sulfitablaugen ist sein Einsatz bei SD-Gerbung, welche in der Tschechoslowakei patentiert ist [1]. Bei diesem Gerbungsverfahren kann die Reaktion der Ligninsulfosäuren (LSS) mit Methylolgruppen des Dimethylolharnstoffes (DMH) zustande kommen. Abb. 1 stellt schematisch einige Variationen dieses Verfahrens dar.

Der Vorteil der SD-Gerbung besteht darin, dass der ganze Prozess von 65 Tagen auf 22 verkürzt, die Herstellungskosten um 8...12% erniedrigt und die Abtriebfestigkeit um 40% erhöht werden [2].

2. Experimenteller Teil

2.1. Herstellung der Modellsubstanzen

1° Herstellung von 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol (Vanilylalkohol) nach [3], [4].

2° Herstellung von Ba-Salz der 4-Hydroxy-3-methoxytoluol-ω-sulfosäure nach [5].

3° Herstellung des Standard DMH nach [6].

4° Herstellung von sulfonierten „milled wood lignin" (SMWL) bestand aus Kochung von 0,16 g MWL mit 4 ml Sulfitkochsäure, zubereitet nach [7]. Die Kochkurve war: 20° ... 130°C in 2,5 Stunden, bei Maximaltemperatur 4,5 Stunden. Während der Kochung hat sich Lignin vollkommen aufgelöst.

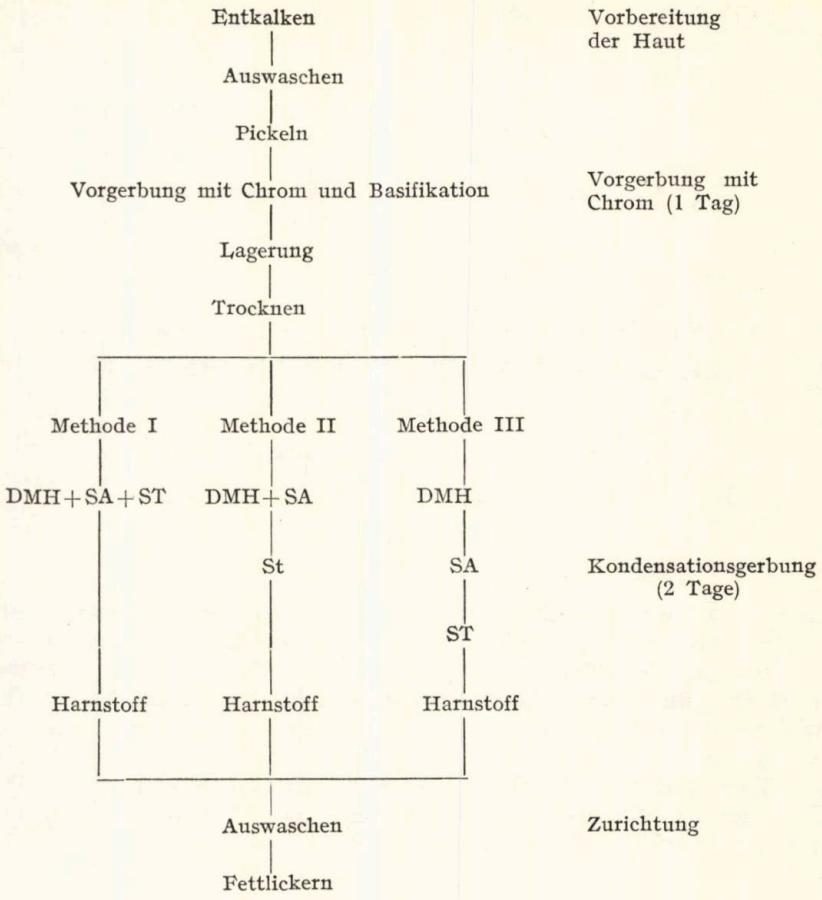


Abb. 1. — Schema der Hauptvorgänge in dem SD Gerbung System (nach [2]); DMH — Dimethylolharnstoff, SA — Sulfitablauge, ST — Syntan.

2,2, Verwendete technische Produkte und deren Charakteristik

1° Svitanid DS [8] ist eine speziell aufbereitete Sulfitablauge, die in den Nordslowakischen Zellulose- und Papierfabriken (VEB) hergestellt wird. Svitanid BS wird vorläufig ausschlieslich als Wirkkomponente bei der Herstellung einiger Gerbstoffe in der Lederindustrie verwendet. Laut Analyse, enthält es 57 % Trockensubstanz, 35 % Gerbstoff, 2,9 ... 3 % Asche und 1,47% Reduktionsstoffe.

2° Herstellung von LSS aus Svitanid BS. Diese wurde nach dem Howard-Fällverfahren hergestellt [13]. Während der Fällung war Ammoniakalgeruch zu spüren, was wahrscheinlich mit der Zubereitung der Lauge

im Betrieb zusammenhängt. Dem gefällten CaO Lignin wurde verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, in einer Menge, die dem freien $Ca(OH)_2$ entspricht. Durch Herabsetzung des pH auf 7,2 wird CaO Lignin in eine dunkelbraunfarbene Lösung überführt. Diese Lösung wurde durch Kationenaustauscher FN (Katex) dreimal durchgelassen, wodurch sich die LSS verdünnte. Deswegen wurde die LSS Lösung bei 50°C auf Konzentration 97,6 mg LSS in 1 ml verdichtet.

3° Die verwendete Depremol-M-Paste, Produkt des Chemotex VEB Boletice ist durch folgende Angaben charakterisiert: Trockensubstanz 40%, Asche 0,031%, freies Formaldehyd 8,5%, pH = 8,2, Gesamtalkalien 0,25 mg KOH/g, Ablagerung der 30%-igen Lösung nach 8 Stunden nicht festgestellt, Aussehen wie eine pastenartige weisse Masse.

2.3. Kondensation der Ligninmodellverbindungen mit DMH

a) 1. S e r i e. Kondensationen wurden im destillierten Wasser bei entsprechendem pH, korrigiert mit HCl vorgenommen. Die Modelverbindungen nach ihrer Auflösung und Messung von pH, reagierten 24 Stunden bei Raumtemperatur. Da nach dieser Zeit kein Kondensat entstanden ist, haben wir die Reaktionszeit auf 48 Stunden verlängert. So entstanden Kondensate, die wir dann abfiltriert haben. Die so gewonnen klaren Filtrate wurden nach einigen Stunden wieder trüb. Die zur Kondensation nötigen Angaben sind in Tabelle 1 angeführt.

b) 2. S e r i e. Die Kondensationen wurden wie in der 1. Serie durchgeführt, beim Verhältniss Modell : DMH 1 : 1. Wenn auch nach 20 Stunden kein Kondensat entstand, wurden die Proben auf 60°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 30 Min. gehalten. Nach Abkühlung vertrübten sich die Lösungen, aber auch nach weiterer Erwärmung (bei 100°C, 30 Min.) entstand kein Niederschlag. Beim Molverhältniss DMH zu Modellverbindung 2 : 1 und Erwärmung auf 100°C während 30 Min. entstand ein Kondensat hellbrauner Farbe.

Unter gleichen Bedingungen kondensierte DMH selbst in Form weissen Niederschlages. Die Kondensate wurden abfiltriert, durchgewaschen im destillierten Wasser, und in Exikatoren unter Vacuum ausgetrocknet. Die Angaben sind in Tabelle 1.

c) 3. S e r i e. Auf Grund vorhergehender Experimente wurden weitere Kondensationen bei einer Temperatur 100°C, 40 Min. lang, beim Verhältniss DMH zum Modell 1 : 1 durchgeführt. Das alkalische pH wurde durch Zugabe von NaOH erreicht. Die Ergebnisse enthält Tabelle 1.

2.4. Kondensation SMWL mit DMH

2 ml Sulfitablauge wurden mit Stickstoff durchgewaschen um SO_2 zu entfernen, und durch eine Katexkolonne Zerolit 225 durchgelassen. Der saueren Lösung wurden 1,942 g DMH zugegeben und im Wasserbad 15 Min.

Tabelle 1

Angaben zur Kondensation der Ligninmodellverbindungen mit DMH

Serie	Versuch	Komponente	Molverhältnis	Funktionsfähigkeit	pH	Temperatur °C	Zeit	Enstehen des Kondensats	Abnahme der Phenolhydroxygruppen %
I	1	VA : DMH	1 : 1	2	3,6	20	24 St. 72 St. 96 St.	— ++ ++	82,5
	2	VA : DMH	2 : 1	1,3	3,4	20	24 St. 72 St. 96 St.	— + ++	58,0
	3	VA : DMH	2 : 5	2,3	4,8	20	24 St. 72 St. 96 St.	— +++ +	97,3
	4	DMH	—	—	5,8	20	24 St. 72 St. 96 St.	— ++ +	— —
II	5	VA : DMH	1 : 1	2	2,2	20	70 St.	—	—
	6	Ba Salz : DMH	1 : 1	2	2,0	20	20 St.	—	—
	7	VA : DMH	1 : 1	2	2,2	60	30 Min.	—	—
	8	Ba Salz : DMH	1 : 1	2	2,0	60	30 Min.	—	—
	9	VA : DMH	1 : 1	2	2,2	100	30 Min.	—	—
	10	Ba Salz : DMH	1 : 1	2	2,5	100	30 Min.	—	—
	11	VA : DMH	1 : 2	2	2,2	100	30 Min.	+	—
	12	Ba Salz : DMH	1 : 2	2	2,5	100	30 Min	+	—
III	13	VA : DMH	1 : 1	2	2,4	100	40 Min.	+	34,8
	14	Ba Salz : DMH	1 : 1	2	2,4	100	40 Min.	—	—
	15	DMH	—	—	2,4	100	40 Min.	—	—
	16	VA : DMH	1 : 1	2	8,4	100	40 Min.	+	22,5
	17	Ba Salz : DMH	1 : 1	2	8,6	100	40 Min.	+	—
	18	DMH	—	—	9,0	100	40 Min.	—	—

DMH — Dimethylolharnstoff, VA — Vanilylalkohol, Ba Salz — Ba Salz der 4-Hydroxy-3-methoxytoluol-ω-sulfosäure.

lang getrockt. Nach Abkühlung entstand sofort Niederschlag, der abfiltriert und durchgewaschen wurde.

2.5. Kondensation der Depremol-M-Paste mit LSS aus Svitanid BS

Die Kondensate der Depremol-M und LSS wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt.

1° Durch Vermischen 6,5 g, 6 g und 5 g Depremol-M mit 10 ml LSS bei Raumtemperatur binnen 3 ... 4 Stunden entstand ein sulzartiger Niederschlag, ähnlich wie im Falle 1. Bei Erhöhung der Depremol-M

Menge zu der gleichen Menge LSS wurde die Reaktionszeit kürzer und der Niederschlag war von hellbrauner bis gelber Farbe.

3° Weiter wurde die Enstehung der Kondensate in diesen Gewichtsverhältnissen verfolgt: Depremol-M zu LSS, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, Depremol-M: 10 ml LSS (0,976 g). Die Kondensationen wurden unter gleichen Bedingungen durch Erwärmung in Wasserbad, durchgeführt. In ersten drei Fällen entstand kein Niederschlag. Erst bei 4 g und 5 g Depremol-M entstand ein sulzartiger Niederschlag, ähnlich wie in den vorhergehenden Fällen.

4° Für weitere analytische Wertung haben wir folgende Kondensate hergestellt: a) 5 g Depremol-M und 10 ml LSS, pH = 1,6; b) 6,5 g Depremol-M und 10 ml LSS, pH = 3,9. Festes Depremol-M wurde der Lösung LSS zugegeben, mässig erwärmt, gemischt und nach 2 ... 3 Min. entstand der Niederschlag. Dieser wurde gründlich mit kalten Wasser durchgewaschen, getrocknet bei 50 °C und auf Pulver zerrieben, der dunkelbrauner Farbe war.

2.6. Analytische Methoden

1° Die Abnahme der Phenolhydroxygruppen in Lösungen nach Kondensation wurde nach Aulin Erdtman Verfahren [10], (Abb. 2). ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gegeben.

2° Die IR Spektren der Ausgangsstoffe und der Kondensate wurden mit dem Zeiss-Jena IR 10 Gerät mittels KBr Tablettechnik (30 mg Probe + 1 g KBr) durchgeführt. Die Spektren sind in Abb. 3 dargestellt.

3° Die Nitrobenzoloxydation der Kondensate wurde nach Stone und Blundell [11] vorgenommen.

4° Die qualitative Auswertung der Nitrobenzoloxydationsanteile in Form von 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde chromatographisch an Silufol mit Trennungssystem Zyklohexan: Äthylazetat 1,5:1 durchgeführt.

5° Die quantitative Auswertung des bei Nitrobenzoloxydation entstandenen Vanilins wurde nach Pen [12] vorgenommen.

6° Die Methoxygruppen wurden nach Zeisselverfahren auf einer, nach Sritar hergerichteten Apparatur [13] ermittelt.

7° Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl festgestellt.

8° Der Schwefelgesamtgehalt wurde durch Schmelzen mit Natriumperoxyd [13] ermittelt.

9° Die Trockensubstanz wurde bei 50 °C ermittelt.

10° Das pH wurde auf einem Gerät Type Multoscop V unter Verwendung von Glaselektrode gemessen.

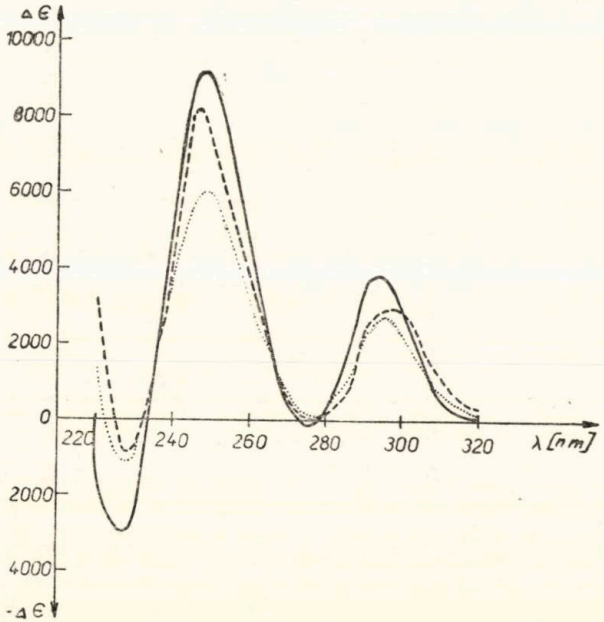


Abb. 2. — Δε-Kurven des Vanilylalkohols nach der Kondensation im saueren Medium. . . , im alkalischen Medium ----, ursprungliche Kurve——.

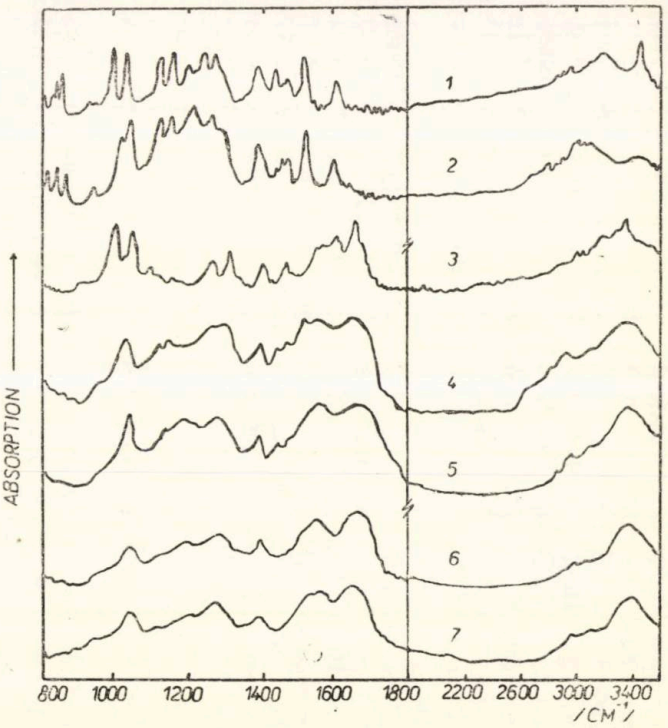


Abb. 3. — IR Spektren der Ausgangsmodellverbindungen und ihren Kondensate: *1* — Vanilylalkohol, *2* — Ba Salz der ω - Sulfosäure des Vanilylalkohol, *3* — Kristalisierte DMH, *4* — Kondensate VA : DMH 1 : 2, *5* — Kondensate Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohol : DMH 1 : 2, *6* — Kondensate SMWL—DMH, *7* — Vorkondensate DMH.

3. Diskussion

Um die Interaktion der LSS mit DMH zu erläutern, haben wir den ersten Teil der Arbeit der Herstellung geeigneter Modellverbindungen und SMWL, sowie der Untersuchung der Reaktion dieser Stoffe mit DMH gewidmet. Im zweiten Teil haben wir Experimente mit den für die Praxis in Erwägung kommenden technischen Produkten, u.z. Svitanid BS und der aus ihm isolierten LSS mit Depremol-M-Paste durchgeführt.

Die Strukturgrundeinheit aus LSS der Nadelhölzer wurde durch Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohols, resp. durch Vanilylalkohol für die unsulfonierte Einheit representiert. Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohols hat 3 aktive Stellungen am Ring, die einer Kondensation mit DMH fähig sind, während beim Vanilylalkohol noch eine weitere aktive Stellung zu finden ist, und zwar Alkoholhydroxygruppe auf dem α-Kohlenstoffatom.

Die Wahl des Verhältnisses DMH : Modellsubstanz beeinflusst die Entstehung und die Eigeschaften des Polykondensates. Aus der Theorie der Polykondensation geht es hervor, dass zu den Hauptfaktoren, die das Gleichgewicht und die Werte des Polymerisationsgrades des entstehenden Polykondensates beinflussen, folgende gehören: a) Funktionsfähigkeit der reagierenden Komponenten, b) Equivalenz ihres Verhältnisses, c) Beseitigung des entstehenden niedermolekularen Produktes.

Das durchschnittliche Funktionsfähigkeit wurde aus der Beziehung $f = 2n/N_0$ berechnet, wo n — Molekülanzahl des entstehenden niedermolekularen Produkts, N_0 — Anfangszahl der Moleküle der reagierenden Komponenten.

In Tabelle 1 sind Angaben, die mit dieser Frage zusammenhängen, angeführt.

Aus diesen Erkenntnissen geht hervor, dass für Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohols das Verhältniss 1 :1 das minimale ist, bei dem teoretisch das maximale Molekulargewicht erreicht wird. Es ist selbstverständlich, dass mit dem Erhöhen der DMH Menge das Kondensat auch weiter entstehen wird, da DMH selbst fähig ist ein Polykondensat des Typs der Harnstoff-formaldehydharze zu bilden.

Weiter konnten wir bei unseren Experimenten feststellen, dass bei Raumtemperatur die Kondensate erst nach 24 Stunden entstanden. Dies ist bei der Gerbung von grosser praktischer Bedeutung. Die Erhöhung der Temperatur verkürzt die Zeit der Polykondensation.

Da die entstandenen Polykondensate Duroplaste sind, konnten wir sie nicht in Lösung bringen und die Abnahme der Ligninmodellverbindungen wurde in Filtrate mittels Δε-Methode ermittelt. Die gemessenen Ergebnisse bestätigten, dass im saueren Medium mehr Kondensat ensteht als im alkalischen, bei sonstigen gleichen Bedingungen (Abb. 2).

Wenn es auch bekannt ist, dass in den IR Spektren der makromolekularen Stoffe einzelne Bande nur sehr schwer zu identifizieren sind, da

sie sich einander überdecken, haben wir jedoch wenigstens für die qualitative Charakteristik die IR Spektren der Ausgangsmodellverbindungen mit den IR Spektren ihrer Kondensate auf Abb. 3 verglichen.

Da bei der Untersuchung der Kondensationsreaktionen, wie z.B. Phenol mit Lignin [20]... [22], die alkalische Nitrobenzoloxydation verwendet wird, haben auch wir diese Methode für die Kondensate der Ligninmodellverbindungen mit DMH benutzt. Quantitative Trennung der Produkte der Nitrobenzoloxydation auf Silufol gab folgende Ergebnisse:

a) Vanilylalkohol gab 2 Flecke daraus ein dem Vanilin gehörte.

b) Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohols gab 2 Flecke daraus ein dem Vanilin gehörte.

c) Vanilylalkohol: DMH 1:2 Kondensat gab 4 Flecke daraus ein dem Vanilin gehörte.

d) Ba Salz der ω-Sulfosäure des Vanilylalkohols : DMH 1:2 Kondensat gab 4 Flecke daraus ein dem Vanilin gehörte.

e) Vanilin gab 1 Fleck.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass wir den Vanilinfleck identifiziert haben, der zugleich auch am stärksten war. Beim Vergleich mit dem Standard Formaldehyd resp. DMH, die angegebenen Flecken waren nicht mit diesem identisch.

Die Vanilinmenge, festgestellt nach Pen [12] nach der Nitrobenzoloxydation des Vanilylalkohols nähert sich dem Wert 77%, der auch von Ishikawa und Takaiti [23] angegeben wird. Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2

Vanilin bestimmt nach Pen aus den Produkten der alkalischen Nitrobenzoloxydation

Stoff	Standard Vanilin (ohne Nitrobenzol-oxydation)	VA	Ba Salz	Va: DMM 1:2	Ba Salz: DMH 1:2
% Vanilin	98	78	68	38	36

DMH — Dimethylolharnstoff, VA — Vanilylalkohol, Ba Salz — Ba Salz der 4-Hydroxy-3-methoxy-toluol-ω-sulfosäure.

Die Vanilinmenge, gewonnen bei beiden Kondensaten, war fast die gleiche und auch relativ sehr hohe, was bedeuten könnte, dass die ganze Menge des Phenolmodells in Polykondensat anwesend war.

Die Versuche mit SMWL und technischen Produkten LSS aus Svitanid BS und Depremol-M-Paste verliefen viel leichter als die mit Modellverbindungen, wenn auch zu bemerken ist, dass man das Verhältnis Depremol-M-

Paste zum Ligninrohstoff erhöhen musste, um die Kondensation zu ermöglichen.

In den Kondensationprodukten haben wir den Gehalt an N_2 festgestellt, es wurde gefunden, dass beim Härten das Formaldehyd und H_2O flüchtete und die Prozentmenge von N_2 relativ höher wurde. Deswegen kann man auch die Werte dieser Analyse beim Studium der Reaktion LSS mit DMH nicht verwenden.

Der Methoxylgehalt in LSS war 10,5%. Die Feststellung der LSS Menge in Polykondensaten aus Methoxylbestimmung eignet sich nicht gut aus dem Grunde, dass die Möglichkeit der Formaldehydabspaltung entstehen und dieser auf Methanol reduziert werden kann.

Aus der Schwefelbestimmung in ursprünglicher LSS (5,8%) und in den Kondensaten (0,5...0,6%) kann man schliessen, dass die LSS Menge in den Kondensaten etwa 10% betrug.

IR Spektrum der LSS war in guter Übereinstimmung mit den Angaben von B o l k e r und S o m m e r v i l l e [24], und P i l i p č u k [25] et al. Die IR Spektren waren erwartungsgemäss monoton. Ein einziges interessantes Band scheint 1 390 cm^{-1} zu sein. Je höher das Verhältnis DMH:LSS ist, desto grösser wird dieses Band.

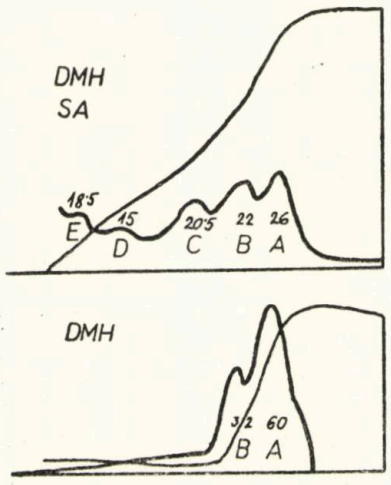


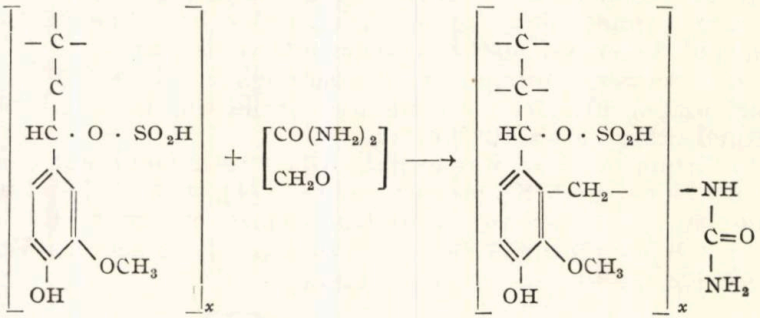
Abb. 4. — Verlauf der Interaktion beobachtet mittels Chromatographie (nach [2]); SA — Sulfitablauge.

Die Reaktion LSS mit DMH untersuchte K o t a s e k et al. [2] mittels Papierchromatographie (Abb. 4). Die Autoren erwähnen, dass das Studium der Chromatogramme ziemlich schwierig ist, da einige der Reduktionskomponenten der Sulfitablaugen mit den Methylolderivaten der Vorkondensate interferieren. Sie sind der Ansicht, dass freie Methylolgruppen der gebundenen und freien Aminoaldehydvorpolymerisate nach

Zugabe der Sulfitablaugen als Zentren für Bildung von Phenolkosyntanen dienen. Diese höheren molekularen Polyphenolstoffe binden sich gewöhnlich durch Wasserstoffbindungen, nach ähnlichen Mechanismus wie bei Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen.

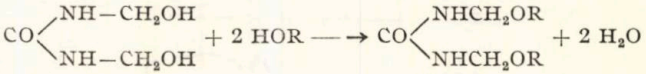
Bei Klärung der Interaktion der LSS und DMH müssen wir drei theoretische Möglichkeiten in Erwägung nehmen.

a) *Reaktion auf dem Benzolring.* Nach S o h n [14] verläuft die Reaktion mit dem Harnstoff folgender Weise:



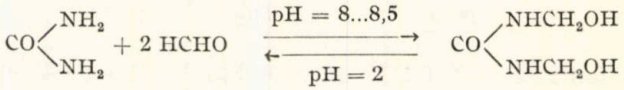
Ähnlich wird auch die Reaktion mit DMH verlaufen. Da bei üblicher Phenolformaldehydbildung der Harze als aktive Stellungen *ortho* und *para* zur Phenolhydroxygruppe aufgenommen werden, können wir die Stellungen 5 und 6 aus der Reaktion nicht ausschliessen. Deshalb muss man bei der Grundeinheit LSS mit drei Aktivstellungen auf dem Benzolring rechnen.

b) *Die Reaktion DMH mit Alkoholgruppe*:



In Ligninsulfosäuren wird nicht jede Hydroxylgruppe auf α-Kohlenstoffatom der Seitenkette durch Sulfogruppe ersetzt. Das hängt von den Bedingungen der Sulfitkochung ab. Freie Alkoholhydroxygruppen auf dem α-Kohlenstoffatom könnten also mit DMH reagieren.

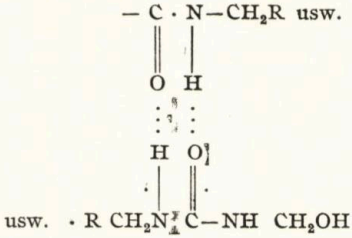
c) *Die Reaktionen mit freigelegtem Formaldehyd, resp. mit Harnstoff,* verlaufen theoretisch nach Gleichung [15]:



Die Rückreaktion verläuft eher auf Methylenharnstoffderivate durch Abspaltung des Wassers. Formaldehyd spaltet bei Kondensationsreaktionen des DMH selbst nach Gleichung:

$$n\text{HOCH}_2\text{NHCONH CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HO(CH}_2\text{NHCONH)}_n\text{OH} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{HCHO}$$

Ausser linearen Makromolekülen können weiterhin auch dreidimensionale Makromoleküle entstehen, alle auf verschiedenste Weise, was von den Bedingungen der Reaktion (pH, Temperatur und Katalysator) abhängt. Ausserdem kann das DMH und dessen Kondensate auch Wasserstoffbindungen bilden:



Man kann also aus dem DMH selbst die verschiedensten Gemische der Methylol und Methylenharnstoffderivate von wasserlöslichen bis zum unlöslichen Kondensaten, je nach der verwendeten Temperatur, pH und den Katalysatoren, gewinnen.

Mit freigelegtem Formaldehyd können LSS reagieren nach der bekanten Reaktion Phenolformaldehyd [16]. Hier muss man erwähnen, dass Formaldehyd Bindungen eingeht in Stellungen *o*- und *p*- zur Phenolhydroxygruppe, und in Stellung *m*-, (falls die anderen schon besetzt sind), was von den Substituenten abhängt [17].

Formaldehyd kann auch mit Alkoholhydroxygruppen im saueren Medium in folgender Weise reagieren.

(1) $$2R{-}OH + HCHO \rightarrow R{-}O{-}CH_2{-}OR + H_2O,$$

(2) $$2R{-}OH + (HCHO)_n \rightarrow R{-}O{-}(HCHO)_n - R + H_2O.$$

Im alkalischen Medium wahrscheinlich auf diese Weise:

(3) $$2R{-}OH + HCHO \rightarrow R{-}O{-}CH_2OH,$$

(4) $$2R{-}OH + (HCHO)_n \rightarrow R{-}O - (HCHO)_n - H$$

Wie LSS mit freigelegtem Harnstoff reagieren wird, kann man nach dem Bericht von Marton und Adler [19] beurteilen.

Aus der sehr kurzen Übersicht kann man ersehen, dass der Verlauf der Interaktion LSS und DMH sehr kompliziert sein kann, wenn auch die Lederausgerbung selbst mit LSS und DMH sehr einfach ist.

4. Schlussfolgerungen

Das in technischer Praxis bekannte SD Gerbungsverfahren mit LSS und DMH wurde mit Hilfe der Polykondensation der Modellverbindungen und technischen Produkte untersucht.

Aus den Versuchen geht hervor, dass dieser Typus der Polykondensation sehr kompliziert und das Studium durch Bildung makromolekularer Stoffe erschwert ist. Nach den Ergebnissen der UV Spektrophotometrie, IR Spektroskopie, der alkalischen Nitrobenzoloxydation, Chromatographie und anderer Methoden haben wir geschlossen, dass an der Kondensation die aktiven Stellungen 2,5,6 am Benzolring teilnehmen können. Im Falle einer freien Hydroxylgruppe auf dem α-Kohlenstoffatom der Seitenkette, nimt an der Reaktion auch diese Gruppe teil. Viele von unseren Beobachtungen benötigen noch weitere Untersuchung.

Eingegangen am 29. III 1970

Lehrstuhl der chemischen Technologie für Textil- und Lederstoffe und Lehrstuhl für Holz, Zellulose und Papier, Slowakische Technische Hochschule, Bratislava, Tschechoslowakei

LITERATURVERZEICHNIS

1. Kremr M., Hrabovský V., Kožarství, 1960, **10**, p. 296.
2. Kotásek Z., Hrabovský V., Kremr M., Leather Science, 1967, **14**, p. 95.
3. Carothers W. H., Adams R., J. Am. Chem. Soc., 1924, **46**, p. 1675.
4. Frampton V. L., Edwards J. D. Jr., Henze H. R., J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 4432.
5. Lindgren B., Acta Chem. Scand., 1949, **3**, p. 1011.
6. Seidl J., Vašta M., Chem. listy, 1956, **50**, p. 2031.
7. Freundenberg K., Heinberger W., Chem. Ber., 1950, **83**, S. 527.
8. Rampula V., Papír a celulóza, 1967, **22**, p. 47.
9. Aulin-Erdtman G., Thesis, Svensk Kemisk Tidskrift, 1958, **70**, p. 4.
10. Aulin-Erdtman G., Sandén R., Acta Chem. Scand., 1968, **22**, p. 1187.
11. Stone J. E., Blundell M. J., Anal. Chem., 1951, **23**, p. 771.
12. Pen R. Z., ABIPC, 1965, **36**, p. 47.
13. Borišek R., *Sulfitové výluhy a ich zužitkovanie.* SNTL, Praha, 1953.
14. Sohn A. W., Das Leder, 1967, **18**, S. 103.
15. Short W. S., J.S.L.T.C., 1961, **45**, pp. 407–415.
16. Havlicek V., Osten M., Šnupárek J., *Přehled plastických hmot, druhé vydání.* SNTL, Praha, 1960.
17. Вальтер Ж. Ф., *Формальдегид.* Изд. II, М., 1957.
18. Robinson T., *Nekrcivá úprava textílií.* SVTL, Bratislava, 1956.
19. Marton J., Adler M., Tappi, 1963, **46**, p. 2.
20. Leopold B., Acta Chem. Scand., 1951, **5**, p. 1393.
21. Kratzl K., Buchtela K., Gratzl I., Zauner I., Ettingshausen O., Tappi, 1962, **45**, p. 113.
22. Kratzl K., Zauner I., Glaus P., Holzforschung, 1964, **18**, S. 47.
23. Ishikawa H., Takaiti K., J. Japan Forestry Soc., 1956, **38**, p. 20.
24. Bolker H. I., Sommerville N. G., Pulp Pap. Mag. Can., 1963, **64**, p. 187.
25. Пилипчюк Ю. С., Пен Р. З., Филькенштейн А. В., Химия древесины, 1968, **1**, стр. 47.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL INTERACȚIUNII DIMETILOLUREEI CU ACIDUL LIGNO-SULFONIC

(Rezumat)

S-a studiat, pe compuși model și produse tehnice, policondensarea dimetiloluree cu constituenți ai leșiilor bisulfitice reziduale.

Experiențele au arătat că policondensările de acest gen sînt complicate și studiul lor a fost dificil, datorită formării unor compuși macromoleculari. Studiile în UV, IR, prin oxidarea alcalină cu nitrobenzen, cromatografie și alte metode au arătat că sînt active la condensare pozițiile 2, 5, 6 din nucleul benzenic ca și hidroxilul liber din poziția α a catenei laterale. Multe dintre observațiile făcute necesită cercetări ulterioare.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Schema proceselor principale în sistemul de tăbăcire SD (după [2]).

Fig. 2. — Curbele $\Delta\varepsilon$ ale alcoolului vanilinic după condensare în mediu acid..., în mediu alcalin - - -, curba inițială ——.

Fig. 3. — Spectre IR ale compusului model de plecare și ale condensatelor cu : *1* — alcool vanilinic, *2* — sarea de Ba a acidului ω - sulfonic a alcoolului vanilinic, *3* — DMH (dimetiloluree) cristalizată, *4* — condensantul VA : DMH (alcool vanilinic : dimetiloluree) 1 : 2, *5* — condensatul sării de Ba a acidului ω - sulfonic al alcoolului vanilinic : (dimetiloluree) DMH 1 : 2, *6* — condensatul SMWL — DMH (lignină de lemn măcinată-sulfonată : dimetiloluree), *7* — DMH (dimetiloluree) precondensată.

Fig. 4. — Evoluția interacțiunii observată prin cromatografie (după [2]) ; SA — leșie sulfitică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 668.533.61

DIE GRUNDLAGEN UND WEITERE ENTWICKELUNG DER FURFUROL-ERZEUGUNG NACH DEM WIRBELSCHICHT-VERFAHREN

VON

FRANCIS KOZMÁL und JIRI HOSTOMSKÝ

CRISTOFOR SIMIONESCU
zum 50. Geburtstag gewidmet

Seit der Veröffentlichung des Berichts über die Furfurol- und Essigsäuregewinnung nach dem Wirbelschicht-Verfahren in dieser Zeitschrift [1] wurde die halbtechnische Anlage in Zvolen in der Slowakei ausprobiert. Mit 56 Betriebsversuchen wurde ihre Funktionsfähigkeit bewiesen und die richtige Wahl des Katalysators getroffen [2]. In der Grundlagenforschung, in welcher zuerst die möglichen Reaktionsmechanismen aufgeklärt wurden [3], wurde eine solche Arbeitsweise gewählt, von welcher man erwarten kann dass die Resultate sich auf das technische Wirbelschicht-Verfahren übertragen lassen. Die Wahl traf die Pyrolyse des Buchenholzes in der stationären filtrierenden Schicht von Sägespänen unter Durchfluss von nicht reagierendem Gas zum Abtransport der flüchtigen Produkte aus dem Reaktionsmedium, meistens bei niedrigeren Temperaturen der thermischen Dekomposition des Holzes in der bekannten ersten Stufe [4]. Diese Methode wurde von der sich stürmisch entwickelnden differentiellen thermischen Analyse abgeleitet. Die übliche Einrichtung wurde für die Füllung der Probe in Form einer Schicht angepasst, welche so gut wie filtrierend sich gegen das strömende inerte Gas benahm. Dadurch wurde die Stoff- sowie Wärmeübertragung erleichtert und die Bildung der unerwünschten Produkte der Sekundärreaktionen wurde beschränkt. So war es möglich die Veränderungen eines Systems auf Grund der Messungen kleiner Wärmeeffekte durch die DTA zu entdecken. Nachdem die Wärmeeffekte der Nebenreaktionen bei den kinetischen Studien stören, wurde bei diesen die thermogravimetrische Methode in der Ausführung nach P r o k s [5] angewendet. Die Produkte der Pyrolyse wurden aus dem Traggas durch kräftige Abkühlung kondensiert und auf verschiedene Weise analysiert, besonders mit gaschromatographischen Trennsäule [6] ... [8]. In einigen Fällen verwendete man kleine Mengen von Material in einem

kleinen Pt-Tiegel, welcher nach der Einstellung der konstanten Pyrolyse-Bedingungen in die Glühzone der Retorte gesenkt wurde [9], [10]. Die Retorte mündete in eine Kapillare, welche in die Absorptionsflüssigkeit tauchte. Diese Anordnung war vorteilhaft für die UV-photometrische Studien der Pyrolysenprodukte. In der vorletzten Mitteilung [11] wurde wieder die Anordnung mit stationären, filtrierenden Schicht angewendet, diesmal in der Suche der optimalen Bedingungen. Die erwähnte Serie der Veröffentlichungen wurde mit Schlussfolgerungen geschlossen [12]. Die Methode mit der stationären filtrierenden Schicht half auch bei der Ermittelung der elektroparamagnetischen Spektren der Pyrolyseprodukte des Birkenholzes [13], der Derivatogramme der Holzkomponente ohne und nach Isolierung aus der Zellwand [14], verschiedener Lignin-Preparate [15] und bei dem Studium der Zusammensetzung des festen Rückstandes der Pyrolyse [16] sowie dem Verhalten des aus dem Buchenholz isolierten 4-0-Methylglukorono-Xylans [17].

Vom Standpunkt der Wirbelschicht-Furfurolerzeugung ist die Erkenntnis hervorzuheben, dass die einzelnen Holzkomponenten verschieden stabil sind und die Wirbelschicht-Pyrolyse zur Furfurol- und Essigsäure-Gewinnung danach zu richten ist. Für diese ist von Bedeutung, dass die Holzzersetzung in der ersten Stufe eine Reaktion von nullter Ordnung ist mit verhälltnismässig niedriger Aktivierungsenergie, was also für die Praxis von Nutzen ist [4].

Die Schwefelsäure als Dehydratationskatalysator der Holz-Saccharide ist zwar wirksamer als die Chloride einiger amphoteren und komplexbildenden Metalle, wie $AlCl_3$, $MgCl_2$, NH_4Cl, $ZnCl_2$ und $SnCl_2$, welche der Reihe nach die Zersetzung beschleunigen, auf dem Gewichtsverlust von 7 bis zu 10% des Materials beobachtet, und die Zersetzungstemperatur der ersten Stufe erniedrigen. Es ist anzunehmen, dass diese Salze die Ionenreaktionen, welche die nachfolgenden Dehydratationsreaktionen veranlassen, begünstigen und die Radikalreaktionen, welche die Furfurolausbeute herabsetzen, bremsen. Die Anwendung von Schwefelsäure ist allerdings nicht geeignet im Falle der weiteren Verarbeitung des festen Rückstands auf Aktivkohle.

Bei der Gaschromatographie der Produkte der Pyrolyse in stationären, filtrierenden Schicht wurde ausser Furfurol und Essigsäure noch ein ganzes Spektrum von verschiedenen chemischen Individuen in kleinen Mengen erhalten, welche offenbar aus den Hemicellulosen am Anfang der ersten Zersetzungsstufe entstehen [7]. Deswegen wurde die Vorfraktionierung des Kondensats nach P e a r l [18] ausgeführt, so dass die Karbonylverbindungen, ausser Furfurol noch Hydroxymethylfurfurol, Acetaldehyd, Aceton und zwei noch nicht identifizierte Karbonylverbindungen, in zweiter Gruppe einzelne organische Säuren in Form von ihren Methylestern und in dritter Gruppe die zu erwartende Phenole samt den sechs noch nicht identifizierten voneinander getrennt wurden [8].

Durch die erwähnte beschleunigte Pyrolyse [9] bei verschieden gewählten Temperaturen wurden Produkte erhalten, welche nach dem Absorbieren aus dem Trägergase UV-spektrophotometrisch untersucht wurden. Es gab wieder das Glukuronoxylan die höchste Ausbeute an Furfurol bei 250 °C, gefolgt von Hemicellulosen und Holocellulose. Merkwürdiger Weise zeigen Zinkchlorid und Zinnchlorid etwas höhere Einwirkung als die Schwefelsäure und übertreffen damit die übrigen Katalysatoren bei 250 °C, bei welcher Temperatur das blosse Holz ohne Katalysator kaum eine Lichtabsorbanz zeigt.

Mit dem pyrolytischen Gefäss nach Ďurďovic [19], welches etwas kürzer als die vorige Anordnung war, wurde die gaschromatographische Trennsäule direkt mit der Retorte verbunden und somit die Ausbeute an Essigsäure und Furfurol bestimmt [10]. Dabei wurden auch die Ausbeuten an siebzehn anderen Nebenprodukten bestimmt, von denen elf nocht nicht identifiziert wurden.

Die Furfurolausbeute ist vom Katalysator abhängig, im Falle der Schwefelsäure auch von deren Konzentration. Das Temperaturoptimum liegt bei 275 °C im Falle der Salze, bei 250 °C im Falle der Schwefelsäure mit sehr guter Übereinstimmung der Resultate, denn die Standartabweichung beim Resultat 7,5% Furfurolausbeute in 8 Bestimmungen betrug nur 0,12%. Die Essigsäureausbeute geht nicht mit Furfurolausbeute parallel und erreicht auch bei 275 °C 8% bis 13% des a.t. Holzes.

Es wurde bestätigt [11], dass eine grössere Konzentration als 0,7 *N* an Schwefelsäure die Furfurolausbeute erniedrigt, was auf die Zersetzung des entstandenenen Furfurols zurückzuführen ist. Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases entfernt das Furfurol aus der Reaktionszone und begünstigt so die Ausbeute. Wenn man die Sägespäne vorerst mit Wasser extrahiert, kann die Ausbeute von 8,1% auf 10,2% steigen, was einer Erhöhung der theoretischen Ausbeute von 49,5% auf 62,9% entspricht, infolge der Entfernung von phenolartigen Substanzen. Auch die Mahlung von Holz zusammen mit dem Katalysator erhöht die Ausbeute etwa ebenso, wie die Wasserextraktion, allerdings ohne Möglichkeit der technischen Anwendung.

Die Veränderung des festen Rückstands ist auch für die Führung der Pyrolyse zwecks Furfurolerzeugung lehrreich. Dieser enthält mit steigender Pyrolysentemperatur immer mehr Kohlenstoff, verliert Acetylgruppen und sein Hydrolysat enthält keine Saccharide mehr [20]. Der Methoxylgehalt hält sich auf den Werten etwas über denen des ursprünglichen Holzes, aber die Impregnierung mit Katalysator hat raschere Destruktion zu Folge, welche auch auf das Methoxyl zugreift. Der Verlauf der Menge des festen Rückstands hat mit der Konzentration der Schwefelsäure auch ein Maximum bei 0,75 *N*. Mittels der IR-Spektroskopie wurde der Rückgang der Karboxylgruppen, das Verschwinden der Karbonylgruppen, aber keine Erhöhung des aromatischen Anteils, degegen der Zuwachs der Doppelbindungen festgestellt, wenn die Temperatur erhöht wurde. Die Demethoxylie-

rung bei der Anwesenheit des Katalysators wurde bestätigt. Daraus ist ersichtlich, dass aus den Sachariden die Huminstoffe entstehen.

Wie man aus diesen theoretischen Arbeiten entnehmen kann, ist die Ausführung der erststufigen Pyrolyse des Holzes in der stationären filtrierenden Schicht unter atmosphärischem Druck dem technischen Wirbelschicht-Verfahren sehr ähnlich und gibt Ausbeuten an Furfurol, welche die bisher bekannten Ausbeuten der technischen Verfahren weit übertreffen. Allerdings ist die Anwendung des Katalysators unerlässig. Eine wichtige Rolle spielt dabei der Feuchtigkeitsgehalt der Sägespäne für die Dehydratationsreaktion, welche sehr schnell vor sich geht und von der Anwesenheit des Wassers im Kapillarsystem des Holzes abhängig ist. Dieser ist auch für die Abfuhr der flüchtigen Reaktionsprodukte wichtig, welche sonst im Reaktionsmedium Verharzungsreaktionen unterliegen würden. Diese Abfuhr ist mit der Erhöhung der Strömung des Trägergases zu erreichen, so dass sich ein ziehmlich breiter Zwischenraum der Temperatur um 250°C bis 275°C, sogar auch höher, einhalten lässt, welcher fast alle Optima der Zersetzung einzelner Holzkomponenten einnimmt.

Die Wahl der Wirbelschicht-Technik zur Zerlegung des feinverteilten Buchenholzes auf Furfurol und andere Produkte erwiess sich als glücklich. Es hat sich gezeigt, dass je Vergrössung von der Modell-Aparatur zu einer Viertel- und weiter Halbtechnischen hat die Begünstigung einzelner technischer Parameter beigebracht. Das Benehmen des fein verteilten Holzes konnte aus den gut durchgearbeiteten theoretischen Grundlagen der Fluid-Trocknung der organischen Stoffe, wie z.B. Rohrzucker oder Salze nach der Kristallisation vorausgesagt werden. Hier geht nämlich auch um die Übertragung von Masse aus dem Inneren des Teilchens und der Wärme aus dem Gasmedium in das Innere des Teilchens, wobei auch wie bei der Zersetzungsreaktionen des Holzes, ist auch um die Entfernung der Masse im verflüchtigten Zustand bezw. im Nebel oder Aerosol zu sorgen. Die Lösung der Konstruktion ist das Werk Zelnik's [1], welcher die Anwendung des von ihm ausgearbeiteten Verbrennungszyklons auf dem Prinzip des 100% trockenen festen Rückstands aus der Furfurolgewinnung zur Deckung des sämtlichen Wärmebedarfs einführt. Wir denken weiter an die Herstellung der Aktivkohle aus dem Buchenholz über diesen festen Rückstand im Rahmen der Anfangskonzeption der komplexen Verarbeitung.

Die technologischen Probleme, welche bei der Inbetriebnahme der Einrichtung im halbtechnischen Masstab zu lösen waren, bestanden meistens aus der Anpassungen der im Handel erhältlichen Gegenstände, wie Pumpen, Armaturen, zu Funktionen dieser Spezialerrichtung.

In Vergleich mit der in dieser Zeitschrift beschriebenen Anlage [1] wurde statt dem pneumatischen Transport hinter dem Vorratssilo der dort kurz erwähnte Aerofontäne-Trockner eingeschaltet. In diesem trocknet man die Sägespäne in der Luft, welche durch einen Teil der Rauchgase des oben erwähnten Verbrennungszyklons erwärmt wird, welcher mit dem Feinpulver von Reinigunszyklon hinter dem Reaktor gespeist wird. Der Verbrennungszyklon wird mit dem Heizöl ins Glühen in sehr kurzer Zeit

am Anfang der Erzeugung gebracht. Auch die Kühlluft des Verbrennungszyklons wird ausgenützt, indem sie zur Trocknung der Sägespäne beigemischt wird. Die Trocknungsanlage hat sich besonders für die feuchten Sägespäne bewährt, jedoch ist eine bestimmte Feuchtigkeit, wie oben theoretisch begründet wurde, vom Standpunkt der Furfurolausbeute einzuhalten. Vor die Kondensation wurde noch ein Skrubber eingeschaltet, in welchem das zirkulierende Medium mit kühlem Furfurol—Essigsäure—Wasser-Kondensat berieselt wird. Der Schaumwäscher wurde als Zyklonskrubber ausgeführt. Sonst wurden noch mehrere Reservoire, Pumpen zur Wärmegewinnung und eine Filterpresse eingeführt.

Für die Maiskolbenverarbeitung auf Furfurol und Essigsäure wurde die Anlage mit der Mühle ausgerüstet, um die für die Wirbelschicht passende Teilchengrösse zu bekommen. Der mittels eines Zyklons ausgeschiedene Staub wird im Verbrennungszyklon verbraucht. Die Aerofontäntrocknung ist nicht notwendig, da die Maiskolben schon wegen der Mahlung Lufttrocken sein müssen ; man muss sogar den Katalysatorzusatz mit Wasser verdünnen um die richtige Feuchtigkeit zu erreichen. In den Verbrennungszyklon wurde noch die Heisswasserzubereitung zur Speisung der Destillationskolonne eingebracht.

Von der Essigsäure eigener Erzeugung als Katalysator wurde nach den ersten Betriebsversuchen abgesehen, da die Ausbeuten an Furfurol und Essigsäure niedrig waren. Weiter wurde mit der Schwefelsäure gearbeitet, wobei sich die Notwendigkeit eines kleinen Überdrucks in der Apparatur erwies.

Bis jetzt wurde in 56 Betriebsversuchen von bis 60-stündiger Dauer das zuverlässliche Funktionieren der Anlage bewiesen, besonders: die Impregnierung der Sägespäne, die Trocknung vor dem Reaktor, das Erhalten der Sägespäne in der Wirbelschicht, das Kühlen des festen Rückstands und die Verbrennung dieses zur Erwärmung der Zirkulationsgase. Teilweise gelöst sind die Fragen des Mitreissens des Nebels von Furfurollösung mit den Zirkulationsgasen und Erhaltung der Inert-Atmosphäre im Zirkulationssystem durch den erwähnten kleinen Überdruck.Die noch ungelösten Fragen sind eben solche, welche in anderen Verfahren schon geläufig gelöst wurden und auch in diesem Falle keine Schwierigkeiten bereiten werden, wie Verarbeitung von Kondensat auf Furfurol und Essigsäure in passender Destillationsanlage mit Beseitigung des Abwassers eventuell zur Bereitung von Katalysatorlösung.

Vorläufig wurden mit der Anlage zwar noch nicht die optimalen Parameter für die höchste oder wirtschaftlichste Ausbeute der Produkte festgestellt, aber schon auf Grund der bisher ausgeführten Versuche und aus den bekannten Daten [21] lässt sich ein Vergleich zusammenstellen (Tabelle 1).

Die Anwendung von Wirbelschichtverfahren bringt grosse Vorteile für die Erzeugung von Furfurol und Essigsäure aus den Rohstoffen, welche in verteilter Form anfallen oder sich in eine solche überführen lassen. Für die Wirtschaftlichkeit ist es ausschlaggebend, dass der Rohstoff in grossen

Tabelle 1

Erzeugung von Furfurol nach einigen Verfahren

Parameter	Wirbelschicht-Verfahren		Quaker-Oats Verfahren aus Mais-Kolben	Sävö-Verfahren aus Buchenholz
	aus Buchenholz	aus Mais-Kolben		
Ausbeute an Furfurol, [%]	6,7	11,8	—	3,7
Rohstoffverbrauch, [t/t Furfurol]	15.0	8,5	—	28,3
Verbrauch an Katalysator, [kg H_2SO_4/t Furfurol]	400	210	350	0
Fester Rückstand, [t/t Furfurol]	11,0*)	6,5*)	—**)	11,5**)
Energieverbrauch, [kWSt/t Furfurol]	650	450	385	2 677
Wasserverbrauch, [m^3/t Furfurol]	250	240	820	1 326
Dampfverbrauch, [t/t Furfurol]	0	0	21	39,7

*) fällt als absolut trocken ab;
**) fällt als feucht mit wenigstens doppeltem Wassergehalt ab.

Mengen zur Verfügung steht, wie es im Falle des Holzmehls und der Sägespäne in der Holzverarbeitung oder Zellstofferzeugung vorkommt. Die Erzeugung aus landwirtschaftlichen Abfällen stiess auf die Schwierigkeit der Anhäufung und der Konkurenz der Verwendung zu Futterzwecken. In der letzten Zeit besteht das Interesse der Rohrzuckererzeuger nach dem erfolgreichen Anfang auf der Portorico, nun besonders auf Cuba, den Abfall, die ausgesüssten Zuckerrohrschnitzel, sogenannte Bagasse, welche allerdings feucht anfällt, zur Furfurolerzeugung anzuziehen. Nachdem die Zusammensetzung des Donaudelta-Schilfs sehr hohen Anteil an Pentosanen aufweist, und zw. 22,1% Xylose und 2,1% Arabinose [22], ist er für das Wirbelschicht-Verfahren ein potentieller Rohstoff. Die Furfurolerzeugung in der Rumänischen Sozialistischen Republik ist bisher mit der Zellstofferzeugung im Werk Kischkani bei Braila verbunden [23]. Die Anwendung des geschilderten Verfahrens könnte sie noch viel vergrössern.

Eingegangen am 1. II 1970

Slowakische Technische Hochschule,
Bratislava, Tschechoslowakei

LITERATURVERZEICHNIS

1. Kozmál F., Zelník A., Rendoš F., Domanský R., Pajtík J., Košik M., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **21** (**25**), fasc. spec., p. 365.
2. Pajtík J., *Výroba a spracovanie Furfuralu.* Symposium, Smolenice, 1969, p. 98.
3. Košik M., Kozmál F., Reiser V., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 11.
4. Kosik M., Gerátová L., Rendoš F., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 15.

5. Proks I., Chem. Zvesti, 1966, **20**, p. 697.
6. Košik M., Vašica V., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 52.
7. Košik M., Herain J., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 56.
8. Košik M., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 81.
9. Košik M., Hradiský J., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 64.
10. Reiser V., Košik M., Đurđovic V., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1968, **20**, S. 128.
11. Košik M., Reiser V., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1969, **21**, *2*.
12. Košik M., Kozmál F., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1969, **21**, *3*.
13. Домбург Г. Е., Сергеева В. Н., Кошик М., Сална Л. Я., Изв. АН Латв. ССР, сер. Химия, 1968, *4*, стр, 497.
14. Домбург Г. Е., Сергеева В. Н., Калниньш А. И., Кошик М., Химия древесины, 1968, **2**, стр. 27
15. Домбург Г. Е., Сергеева В. Н., Кошик М., Химия древесины, 1968, **2**, стр. 33.
16. Košik M., Košiková B., Sbornik prác chemickej fakulty SVŠT, 1964, p. 63.
17. Košik M., Reiser V., Kozmál F., Domanský R., Cell. Chem. a. Technol., 1968, **2**, p. 609.
18. Pearl I., Beyer D. L., Tappi, 1956, **39**, p. 171.
19. Đurđovic V., Chem. Zvesti, 1966, **20**, p. 611.
20. Košik M., Dandárová M., Domanský R., Holzforsch. u. Holzverwertung, 1969, **21**, *2*.
21. Eisner K., Drevo, 1966, **21**, p. 79.
22. Baciu I., Constantinescu O., Aptula V., Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **22** (**25**), fasc. spec., p. 395.
23. Mistrík E, J., *Vyroba a spracovanie Furfuralu*. Symposium, Smolenice, 1969, p. 1.

BAZELE ȘI PERSPECTIVELE DEZVOLTĂRII PROCEDEULUI TURBIONAR DE FABRICARE A FURFUROLULUI

(Rezumat)

S-a cercetat, în fază de laborator, piroliza rumegușului de lemn de fag, în strat filtrant staționar și într-un curent de gaz inert, cu scopul de a urmări variația acestuia, ca proces model pentru simularea condițiilor de piroliză turbionară.

Condițiile optime pentru randamentul în furfurol și acid acetic ca și caracteristicile produselor respective au fost stabilite pe instalația semiindustrială pusă recent în funcțiune la fabrica Bucin n.p., Zvolen, ČSSR. Cu ajutorul acestei instalații s-au confirmat prevederile referitoare la preuscarea, obținerea stratului turbionar, răcirea reziduului uscat și arderea acestuia ca sursă de căldură.

Randamentele provizorii realizate, comparativ cu datele altor instalații de obținere a furfurolului, permit să se pună în evidență caracterul economic al procedeului în strat turbionar.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 676.1.062

RECENT DEVELOPMENTS OF PULPING PROCESSES

BY

WALDEMAR JENSEN

1. Introduction

An examination of production statistics provides a clear picture of the pulping processes applied. Naturally, the statistics do not reveal which processes are the subject of current research efforts; nevertheless, the long-term trend is discernible. Fig. 1 indicates the production figures of USA, Canada, and the European member countries of OECD. The marked augmentation in the production of sulphate pulp in particular is evident. Despite the strongly positive trend of the total production, broadly speaking the output of sulphite pulp has remained constant or even diminished. The production of high-yield pulps is also increasing.

The same general picture is obtained on inspection of the foundation of new pulp mills, or the modification of old ones. According to an inventory made in 1968, in the whole world, 141 sulphate mills have been founded and 2 have ceased operations during the course of the current decade, whereas 10 sulphite pulp mills have been founded, all utilising soluble bases, 23 old mills have adopted Mg-based processes, and 10 have been modified for sodium base. 15 sulphite mills have ceased operations, whereas 42 semichemical and chemimechanical mills have been founded, of which 23 are NSSC-mills, and 19 are mills making pulp of high lignin content, which is then mechanically defibrated.

There are several reasons for this development. No more than a restricted selection of wood species is applicable in the conventional sulphite process. The slow development of full chemical recovery has exercised an unfavourable influence upon the economy of the sulphite pulping method. The rigorous restraint imposed upon watercourse pollution has produced an effect leading in the same direction. The employment of continuously-operating digesters was first made possible for the sulphate process and has furthered the economy of sulphate pulping, as by this means the need for

manual labour has been minimised. Moreover, the strength properties of pulps manufactured by the conventional sulphite process are not so good as those of sulphate pulp.

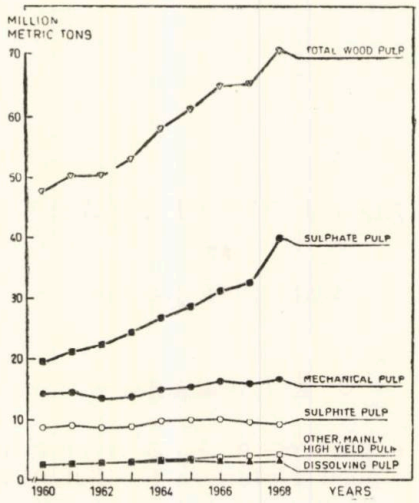


Fig. 1.—Production of wood pulp in European OECD countries, USA and Canada.

Today, the efficiency in the exploitation of the wood raw material is a very important factor in the development of pulping processes. At the same time, attempts are naturally made to obtain pulps of satisfactory properties by the most economic means possible and by the minimising of environment pollution.

2. Sulphite Processes

In the development of the sulphite processes, note should be made of the abandonment of the conventional Ca-sulphite process in favour of soluble bases, which permits of raising the pH from the distinctly acid level to higher values. With magnesium, the pH can be raised to the bisulphite range of 4.5; however, the application of sodium or ammonium enables a change to even higher pH-levels without any risk of precipitation. Several advantages are associated with the utilisation of soluble bases, such as the posibility of chemical recovery, and improved heat economy. The higher pH also makes it possible to utilise wood species other than spruce in sulphite processes; it is well known that pinewood causes trouble in conventional acid cookings.

The lack of wood raw material has directed research and development towards more economic means of wood utilisation, primarily aimed at increasing the pulping yield by shortening the cooking time. The high-yield chemimechanical pulps have been developed in this way. In close connexion with the manufacture of high-yield pulps, progress has been made in the lignin-preserving bleaching of pulps by the application, for example, of peroxide and hydrosulphite, with a wiew to conserving in the bleaching stage the increase in yield attained in the cooking proper. Entry into the manufacture of highyield pulps is naturally a necessity in those countries where the price of the wood raw material is very high, and swallows the major proportion of the pulp profit. It is noteworthy that an increase in the pulping yield from 50% to 60%, based upon wood, results in almost 17% saving in the quantity of wood raw material. The tensile and burst strengths of high-yield pulps reach a maximum at about 60% pulping yield, whereas the tear strength decreases continuously when the yield is raised. The serviceableness of sulphite fibres is increased by the application of various two-stage processes, which enable the production of pulp different end-uses. In conjunction with this, attention is due to alkaline one-stage sulphite cookings, in which the wood is cooked at a rather high pH (8 ... 11 measured at the cooking temperature), yielding a stronger, although darker fibre. The good tear strength of these pulps, studied principally in Canada, indicates that good opportunities for use exist, provided that the bleaching can be effected more easily than in the case of sulphate pulp.

In the manufacture of sulphite pulp, development has been evident not only in the cooking processes proper, but also as regards the digesters and cooking techniques. A change-over will possibly take place in the sulphite industry to continuous cooking of chemical pulp, although progress in this direction has not been as fast as in sulphate pulping. Nevertheless, the need for rationalisation also compels progress in this direction in sulphite pulp manufacture. An example is provided by the continuous KAMYR-digesters installed at Spruce Falls & Co and Zellstoff-fabrik Waldhof. At the Waldhof mill operation began in September 1968.

3. Sulphate Processes

During the course of the last 30 years, the sulphate cooking method has advanced to a leading position in pulp manufacture. This progress is principaly attributable to development of the good and economic recovery process for the cooking chemicals, the possibilities of cooking all wood species which are commercially available, the application of chlorine dioxide in the bleaching of the pulp, and above all the excellent strength characteristics of sulphate pulps in comparison with other pulps.

In many instances, the searcity of wood raw material compels the mills to utilise waste wood, sawmill chips and sawdust; the sawdust can best be used in the sulphate process, which is not so sensitive as the sulphite

process in respect of its raw material. Mainly as sapwood, sawmill chips constitute a good raw material, affording a slightly higher yield and a good tear strength.

As the price of the wood raw material represents a considerable proportion of the total costs of pulp manufacture, it is understandable that a great deal of work has been done to increase the rather low yield in sulphate pulping. One means of doing this is that of preventing the peeling reaction, by stabilisation of a proportion of the wood carbohydrates. This is effected in the polysulphide cooking method, in which the carbohydrate endgroups are oxidised to carboxylic acid groups. Nevertheless, millscale adoption of the polysulphide pulping method has been delayed, partly on account of material problems, and partly as a result of the difficulties encountered in application of the current sulphate recovery system in treatment of the modified black liquor obtained in the polysulphide process.

Nonetheless, polysulphide pulp has now been successfully manufactured in Norway on a mill scale for more than two years. In the mill A/S Ranheim Papirfabrik the addition of sulphide sulphur has amounted to 2.2% based on wood; the increase in yield is 3.4 ... 4 per cent. Although this increase in yield is somewhat lower than that obtainable experimentally, the economic advantage has been significant. The tear strength of the polysulphide pulps has been lower than that of sulphate pulps, but in other respects the strength characteristics of the polysulphide pulps are comparable with those of sulphate pulps; moreover, less beating energy is required.

Recently, a completely new method has been presented for raising the yield in sulphate and soda cooking. The method is based upon pre-treatment of the chips in gaseous hydrogen sulphide at an elevated temperature (125° ... 140°C), and high pressure (9 ... 10 kg/cm^2), in the presence of an alkaline buffer. Several types of alkaline solutions are applicable as duffers : sodium carbonate solution, green liquor, calcium carbonate solution, bilute sodium hydroxide, or white liquor. After this impregnation stage, the chips are digested by a conventional sulphate or soda process. It has been established that the increase in yield attainable by this method originates in a higher retention of glucomannan in the alkaline cooking stage; the increase in yield is maintained throughout the bleaching.

In comparison whit normal sulphate cookings, the yield can be raised by about 6 percentage-units, based on wood, by application of the hydrogen sulphide — alkaline pulping method : the consumption of H_2S is about 1% only. The shives content of these pulps is low, and the brightness is superior to that of polysulphide pulps. The strength properties resemble those of polysulphide pulps.

This cooking method is now being studied on a pilot plant scale at MacMillan Bloedel Ltd., with the aim of applying it on a full mill scale in the near future. Good opportunities of doing this seem to exist, since the excess of hydrogen sulphide is easily recoverable after the impregnation stage, and recycled into the process. In this respect, a significant difference exists between the hydrogen sulphide method and polysulphide pulping.

As was mentioned above, an occasional shortage of raw material already occurs in many countries. Attempts have accordingly been made to find a means in the sulphate process of utilising different types of raw material reserves. The stumps, knots and heads of the trees are those mainly taken into consideration. Several cooking investigations have indicated that a small proportion of these materials can be incorporated in the charge of chips without deterioration in the pulp properties. However, chipping methods need to be improved before knots can be utilised on a mill scale. As yet, the uprooting and chipping of stumps also presents an unsolved economic problem.

It can accordingly be concluded that in the near future attention will be paid in the sulphate process to increasing the pulping yield, and the utilisation of new raw materials on a mill scale. Naturally, increased efforts will also be made in connexion with the prevention of water and air pollution.

4. Mechanical Processes

In principle, mechanical pulp has been manufactured by grinding in the same manner for over a century, although continuous development has been made in equipment and techniques. During recent years, conventionally manufactured groundwood has been brought into competition with a pulp produced mechanically from chips in disc refiners.

Disc refiners, previously used at low consistency solely to refine chemical pulp and screening rejects, have been developed to tolerate high loads and high r.p.m. speeds. The early problems of refiner-plante durability, and high energy consumption per ton of pulp, have been mainly overcome. Thus, a papermaker who today plans to increase the output of mechanical pulp, has an interesting new alternative which merits consideration.

The strength properties of stone groundwood are not always satisfactory. Refiner groundwood may provide paper with strength properties up to 50 per cent superior to that made from stone groundwood. Specifically, this is what makes refiner groundwood interesting; moreover, the raw material basis can be broadened. There is no need to use logs of definite length; all kinds of wood, from logs to sawmill waste, are utilisable.

Obviously, mechanical pulp manufacture from chips is a process with a future. Today, there are paper mills on the west coast of North America which base their newsprint production upon refiner groundwood and semi-bleached sulphate pulp in the ratio 8.5 to 1.5. Their mechanical pulp is made in disc refiners with an installed effect of 3,000 H.P. each and a disc diameter of 48 inches; the attain an output of 150 tons of refiner groundwood pulp daily. The strength characteristics of the paper made in these mills are excellent. It should also be mentioned that the output capacity of newly developed refiner-prototypes rises to 250 tons of pulp a day, at a maximum effect of 8,000 H.P. The new process has gained ground in Finland as well. Two small units have been running for a number of

years, and currently three more are being installed for a production of 100 tons of pulp daily each. Two larger mills are being planned.

Intensive research is in progress for application of the new pulping processes throughout the world.

Received the 1 IV 1970

Oy Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab
Helsinki, Finland

PROGRESE RECENTE ÎN PROCESELE DE DEZINCRUSTARE

(Rezumat)

Se face o succintă trecere în revistă a dezvoltării, în perioada 1960—1968, a unor procese de bază din industria de celuloză şi hîrtie, ca fierberea sulfat, cea sulfit, obţinerea pastei mecanice.

Explicaţia figurii

Fig. 1. — Producţia de celuloză din lemn în SUA, Canada, şi ţările din Europa occidentală.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 547.458.81

CONTRIBUTIONS TO THE DEGRADATION MECHANISM OF THE CELLULOSES AND THEIR DERIVATIVES

BY

NATALIA HURDUC and I. A. SCHNEIDER

1. Introduction

The first studies on the thermal degradation of celluloses were those of Pictet and Serasin [1], which found that the vacuum distillation of cellulose leads to 1-6 anhidro β-D-glucopyranose.

Then followed the works of Venn, Pacsu, Honeyman, Akita, Madorsky, Stamm, Golova, Chatterjee and others, concerning the nature of the degradation products and the evaluation of the kinetic parameters characterizing the thermal degradation of the various celluloses.

Madorsky [2], on the basis of his studies about the thermal degradation, concluded that the cellulose degradation mechanism involves two steps.

In the first step, the absorbed water is eliminated and in the following the scission of the carbonilic linkages takes place. This scission of the carbonilic linkage may occur in the structural unit or between structural units.

The linkage scission in the unit leads to CO_2 and water, while the linkage scission between units is accompanied by the formation of levoglucosan.

The observation that levoglucosan results in predominant quantities allowed the conclusion that the predominant broken linkage is that between the structural units.

The macromolecular chains containing several glucozidic units have a low thermal stability, so that the degradation continues by shortening the chain down to the structural unit.

Lipska and Parker [3] accept two processes characterized respectively by a kinetic low of zero and first order and the transition from one step to another depends mainly on the pyrolisis temperature.

Chatterjee and Conrad [4] based on their kinetic results as well as on the data from the literature propose a depolimerization mechanism, specifying that the initiation energy depends on the cellulose nature, that means that structural contributions occur, while the depolimerization energy remains the same for various celluloses. Based on the kinetic study of celluloses degradation in thermic dynamic conditions, in which we followed both the influence of the heating rate and of the transformation degree upon the kinetic parameters [5] ... [7] we reached to the conclusion that the thermal degradation mechanism of the various studied celluloses and of their aminated and grafted derivatives is complex of physical and chemical nature. The degradation mechanism involves two main processes that obey different kinetic laws, their separation being not possibly in every conditions.

These results determined us to suppose that the degradation occurs by concurrent reactions predominanting one of them as well in terms of the temperature range as of the substitution extent or the initial cellulose nature.

To convince us in this supposition, we carried out an IR spectrophotometric study on the solid reaction products occuring at various degradation degrees. The chemical structural modifications during the degradation were put in evidence on the basis of the indications of Ermolenko [8], Higgins [9] and Jbankov [10], which arrived to important conclusions concerning the characterisation of celluloses by IR spectra.

4. Results and Discussion

The IR spectral analysis of the products separated at different degrees of degradation for cellulose powder, cotton, viscose, staple fibre, aminated and grafted derivatives, was carried out, and the results were compared with the IR spectra of the initial products.

To put in evidence the chemico-structural modifications occuring during the degradation process according to the mentionated literature indications we aimed at the spectral modifications in the following spectral ranges: *I* — 2 000 ... 4 000 cm^{-1}, *II* — 1 500 ... 2 000 cm^{-1}, *III* — 1 200 ... 1 500 cm^{-1}, *IV* — 900 ... 1 200 cm^{-1}.

Tables 1 ... 3 show the observed absorbtion bands for the mentionated products.

Table 1

Analysed product	*I* 2 000 ... 4 000 cm^{-1}	*II* 1 500 ... 2 000 cm^{-1}	*III* 1 200 ... 1 500 cm^{-1}	*IV* 900 ... 1 200 cm^{-1}
Cellulose	3 400 2 900	1 640	1 440 1 370 1 320	920 ... 1 160 900
Cotton	3 400 2 900	1 640	1 420 1 360 1 310	930 ... 1 140 900
Viscose	3 400 2 900	1 640	1 380	920 ... 1 160 900
Staple fibre	3 400 2 900	1 640	1 380	920 ... 1 160 900
Aminated cellulose	3 400 2 900	1 640	1 440 1 380 1 320	920 ... 1 160 900
Aminated cotton	3 400 2 900	1 640	1 440 1 380 1 320	920 ... 1 160 900
Aminated viscose	3 400 2 900	1 640	1 450 1 370 1 320	920 ... 1 160 900
Aminated staple fibre	3 400 2 900	1 640	1 440 1 380 1 320	920 ... 1 160 900
Grafted cellulose	3 400 2 900	1 720 1 640	1 440 1 380 1 320	920 ... 1 160 900
Grafted cotton	3 400 2 900	2 250 1 650	1 440 1 380 1 320	920 ... 1 160 900
Grafted viscose	3 400 2 900	2 250 1 640	1 450 1 370 1 320	920 ... 1 160 900
Grafted staple fibre	3 400 2 900	2 250 1 640	1 460 1 380 1 320	920 ... 1 160 900

From Table 1 we can see that the initial products used in the process of grafting (cellulose powder, cotton, viscose and staple fibre), the aminated derivatives which represents one of the intermediate products of the graf-

ting process, as well as the grafted ones, show distinct absorbtion bands in the above ranges.

For all pyrolysed products we found the characteristic absorbtion bands of OH, CH_2, CH, CH_2—OH, C—OH as well as of the bending vibrations, C—O, C—C and supplementary one band at 900 cm^{-1} that according to P o l i a k [11] can be used to characterize the amorphous zone.

The grafted derivatives show supplementary absorbtion bands characteristic to the grafted monomer so the cellulose grafted with methyl metacrylate shows a characteristic band at 1 720 cm^{-1} while the cotton, viscose and staple fibres grafted with acrylonitryle show a characteristic CN-band at 2 250 cm^{-1}.

Table 2

Analysed product	*I* 2 000 ... 4 000 cm^{-1}	*II* 1 500 ... 2000 cm^{-1}	*III* 1 200 ... 1 500 cm^{-1}	*IV* 900 ... 1 200 cm^{-1}
Residual cellulose	3 400 2 900	1 710 1 620	1 420 1 360 1 310	1 160 ... 900 880
Residual cotton	3 340 2 890	1 700 1 600	1 420 1 360 1 310	1 160 ... 900 880
Residual viscose	3 400 2 900	1 720 1 620	1 440 1 370 1 310	1 160 ... 900 880
Residual staple fibre	3 380 2 870	1 700 1 600	1 420 1 350 1 300	1 160 ... 900 880
Residual aminated cellulose	3 400 2 900	1 710 1 620	1 420 1 370 1 310	1 160 ... 910 890
Residual aminated cotton	3 340 2 890	1 700 1 600	1 420 1 360 1 310	1 160 ... 900
Residual aminated viscose	3 360 2 890	1 700 1 600	1 420 1 360 1 300	1 160 ... 900 890
Residual aminated staple fibre	3 360 2 880	1 700 1 600	1 420 1 360	1 150 ... 900 880
Residual grafted cellulose	3 400 2 940	1 720 1 600	1 440 1 380 1 380	1 160 ... 920
Residual grafted cotton	3 300 2 880	1 700 1 600	1 420 1 380 1 300	1 160 ...1 090 900
Residual grafted viscose	3 360 2 890	1 700 1 600	1 420 1 380 1 320	1 160 ... 900 890
Residual grafted staple fibre	3 360 2 890	1 700 1 600	1 500 — 1 300	1 160 ... 900 890

The pyrolysis products resulting at lower destruction degrees, corresponding to a weight loss of some percents as it can be seen in Table 2 show same absorbtion bands as the initial materials, supplementary occuring one band at 1 700...1 720 cm^{-1}, characteristic to the carbonylic group of the oxidated celluloses.

Simultaneous we observe a diminution of the band characteristic to amorphous zone (at 900 cm^{-1}) and of those at 2 250 cm^{-1} corresponding to grafted monomer.

The absorbtion band at 1 700...1 720 cm^{-1} become more proeminent when the degradation process proceeds, while the other bands diminish. For the pyrolysis products occuring at maximum degradation rate there are distinguible only the absorbtion bands in the 1 500 ... 2 000 cm^{-1} range (as can be seen from Table 3), and the corresponding spectrum does not change up to the end of the second step of thermal degradation.

Table 3

Analysed product	*I* 2 000 ... 4000 cm^{-1}	*II* 1 500 ... 2000 cm^{-1}	*III* 1 200... 1 500 cm^{-1}	*IV* 900 ... 1 200 cm^{-1}
Residual cellulose		1 720 1 620		
Residual cotton		1 680 1 600		
Residual viscose		1 700 1 600		
Residual staple fibre		1 700 1 600		
Residual aminated cellulose		1 700 1 600		
Residual aminated cotton		1 680 1 600		
Residual aminated viscose		1 700 1 600		
Residual aminated staple fibre		1 700 1 600		
Residual grafted cellulose		1 700 1 600		
Residual grafted cotton		1 700 1 600		
Residual grafted viscose		— —		
Residual grafted staple fibre		— —		

Based on these results we conclude:

a) The prior disappearance of the band at 900 cm^{-1} indicates that the amorphous zones of the cellulosic materiales have a less thermal stability, so that it may present zones of thermal attack.

b) The same diminution of the absorbtion bands characteristic to grafted groups in the case of grafted celluloses indicates us that the C—O—C bands in the structural units become more weakned as a result of the chemical transformation which increases the structural unit.

Simultaneously with the depolymerization process occurs an oxidative one, the latter becoming predominant at higher temperatures.

c) The observation of identical spectra for the various analysed products at different pyrolysis degrees, indicates that the degradation mechan-

ism is the same probably, for all celluloses and their derivatives studied begining with a depolymerization process which is then followed by vehement oxidizing one.

3. Correlation of the Kinetik Parameters with Spectrophotometric Data

On the basis of the obtained results, it seems that the cellulose degradation mechanism is complex, a fact which is showed also by the literature data.

a) The modification of the activation energy of the initiation process with the cellulose nature [5]...[7] shows an important contribution of the supermolecular structure of the cellulose, the amorphous zones having a lower thermal stability. So we may suppose that in terms of the cellulose nature, the ratio between amorphous zone and the crystaline one will determine the value of the initiation energy.

The hydrogen bonds also have a great influence. The decrease of the hydrogen bonds by a chemical treatment (amination and grafting) determines a decrease of the initiation energy as it can be checked if one compares the initiation energies of the initial celluloses whith those of the amino celluloses and of the grafted celluloses [6], [7].

Based on the IR-analysis it seems also that the chemical structure influences the initiation process, a large structural unit (obtained by grafting) being accompanied by a decrease of the stability of the C—O—C linkage in the structural unit.

b) The activation energy for stationary reaction conditions shows in fact the same value. This suggest the same degradation mechanism for all studied celluloses and derivatives.

c) In all cases both for the celluloses and their derivatives we found an influence, as well of the heating rate as of the transformation degree on the activation energy.

There fore we may admit a complex degradation process in which the various concurrent reactions predominate differently in terms of the work conditions and the nature of the cellulosic material.

În general we can state that at low temperatures predominates the depolymerization and at high temperatures the oxidation, the latter being accompained probably also by the breaking up of the C—O—C linkages in the structural unit. This supposition is checked by IR spectra showing an accentuation bands corresponding to the oxidation process at high temperatures, as well as the disappearance of the absorption bands in the 2 000...4 000 cm^{-1}, 1 200...1 500 cm^{-1}, 900...1 200 cm^{-1} ranges.

Finnaly we may suppose that the thermal degradation of celluloses and their derivatives occurs by a chain depolymerization mechanism overlapped by an oxidizing process, the importance of which increases with the rise of the temperature and the substitution degree of celluloses.

This supposition is in agreement with the data of Kunio-Koto [12]...[16], who investigated the cellulose degradation by pyrolisis chromatography and IR spectra.

Received the 3 II 1970

University „Al. I. Cuza", Jassy,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Pictet A., Sarasin J., Helv. Chim. Acta, 1918, **1**, p. 87.
2. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, p. 343; Ibid., 1958, **60**, p. 343.
3. Lipska E. A., Parker W. J., J. Appl. Polymer Sci., 1966, **10**, p. 1439.
4. Chatterjee K. P., Conrad C. M., Text. Res. J., 1966, **36**, *1*.
5. Hurduc N., Schneider I. A., Simionescu Cr., Cell. Chem. a. Technol., 1968, **2**, pp. 569—578.
6. Hurduc N., Schneider I. A., Simionescu Cr., In print.
7. Hurduc N., Schneider I. A., Simionescu Cr., In print.
8. Ермоленко И. Н., *Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз.* Изд. АН БССР, Минск, 1959.
9. Higgins H. G., Stewart C. M., Harrington K. J., J. Polymer. Sci., 1962, **51**, pp. 99—155.
10. Жбанков Р. Г., *Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных.* Изд. Наука и техника, Минск, 1964.
11. Поляк А. Б., Татевский Е. Л., Купцан Н. А., Хим. волокна, 1964, **38**, стр. 41.
12. Kunio Kato, Nabuko Takahaski, Agric. Biol. Chem., 1967, **31**, *5*.
13. Kunio Kato, Fukumi Sakai, J. Agr. Chem. Soc. Japan, 1966, **40**, *12*.
14. Kunio Kato, Agric. Biol. Chem., 1967, **31**, *6*.
15. Kunio Kato, Haruko Komorita, Agric. a. Biol. Chem., 1968, **32**, *1*.
16. Kunio Kato, Haruko Komorita, Agric. a. Biol. Chem., 1968, **32**, *6*.

CONTRIBUȚII LA MECANISMUL DEGRADĂRII TERMICE A CELULOZEI ȘI DERIVAȚILOR SĂI

(Rezumat)

În baza studiului cinetic efectuat, în condiții dinamice de temperatură [5] ... [7], s-a ajuns la concluzia că mecanismul degradării termice a celulozelor și derivaților săi decurge complex, prin reacții paralele, substituția favorizînd procesul degradării termice oxidative.

Pentru a ne convinge, s-a efectuat analiza spectrofotometrică IR a produșilor reziduali la diferite grade de transformare ajungîndu-se la concluzia că degradarea termică a celulozelor și derivaților săi decurge după un mecanism de depolimerizare, care se suprapune unui proces de oxidare, a cărui importanță crește cu temperatura și gradul de prelucrare chimică a celulozei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 661.728; 541.141

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA DESTRUCTION PHOTOCHIMIQUE DE LA CELLULOSE

PAR

G. ROZMARIN, R. LAZARO, J. P. QUILES et J. F. LE NEST

1. Introduction

L'étude de la destruction photochimique de la cellulose revêt une importance particulière du fait du vieillissement et de la dégradation des matériaux cellulosiques par action de la lumière. Les modifications apportées à des celluloses blanchies par cette dégradation [1] sont étroitement liées à la nature de la pâte utilisée, au procédé de cuisson et se traduisent par un abaissement du taux de α-cellulose et du degré de polymérisation moyen et une diminution de la blancheur. L'étude de la polydispersité des celluloses vieillies et non vieillies [2] permet de mettre en évidence un déplacement du maximum de la courbe de distribution des longueurs de chaîne, consécutif à des coupures.

Les mécanismes permettant d'interpreter la destruction photochimique de la cellulose sont à rapporter à différentes causes : photolyse, oxydation, transformations supramoléculaires des éléments morphologiques du polymère. Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier plus particulièrement ces transformations supramoléculaires en utilisant les techniques de microscopie électronique et de diffraction des rayons X. Par ailleurs, nous avons suivi par spectrographie infra-rouge les modifications chimiques de la cellulose irradiée pendant 148 heures dans un xenotest utilisant le rayonnement total de l'arc au xenon.

2. Études microscopiques

Nous avons utilisé pour ces études un microscope photonique et des microscopes électroniques (par transmission et balayage). Dans le premier cas les échantillons témoins et irradiés ont été colorés au rouge congo et examinés avec un grossissement de l'ordre de 150 à 300×. En microscopie électronique par transmission nous avons utilisé des répliques préparées selon la méthode de J a y m e : ombrage Au—Pd ou C—Pt et moulage au carbone dans un appareil de vaporisation sous vide. Au cours d'essais

préliminaires nous avons pu constater que la surface des papiers irradiés était sensible à la chaleur ; pour éviter l'échauffement de la préparation nous avons refroidi les échantillons lors de la vaporisation sous vide.

Pour l'étude au microscope électronique à balayage, la surface des papiers a été rendue conductrice par dépôt sous vide d'une mince pellicule d'or, les échantillons étant disposés sur un support tournant de manière à améliorer la régularité du dépôt.

Les observations microscopiques concernent les fibres de ramie, de sapin bisulfitiques blanchies, et de cellulose régénérée (polynosiques BX). L'examen au microscope optique des échantillons colorés au rouge Congo montre que par rapport au témoin l'irradiation a affaibli transversalement les fibres, ainsi que cela apparaît dans les fig. 2 et 3. L'observation au microscope à balayage sur un échantillon qui n'a subi aucun traitement après l'irradiation précise cependant que les coupures sont très peu nombreuses dans l'échantillon *in situ* (fig. 5). En ce qui concerne l'échantillon de papier irradié il est dépourvu de fibrilles (fig. 5), alors que celles-ci existent sur et autour des fibres avant traitement (fig. 4).

À grossissement plus élevé le relief s'estompe et laisse place à une surface granuleuse (fig. 6 et 7). Les études réalisées avec des fibres de sapin conduisent aux mêmes conclusions (fig. 8 ... 10). En outre on constate la présence de figures d'érosion, de „trous" résultant de la photodécomposition de la cellulose (fig. 11). Sous la couche irradiée, dont l'épaisseur peut être évaluée à celle de quelques fibres, on peut retrouver une surface analogue aux papiers témoins.

En conclusion, les fibres cellulosiques naturelles ou artificielles sont sensiblement modifiées par la lumière. Ces modifications morphologiques semblent se limiter aux fibres superficielles qui forment écran.

3. Étude de la cristallinité aux rayons X

Les clichés de diffraction ont été obtenus avec un générateur à anticathode de cuivre et filtre de nickel ($V = 50$ kV, $I = 20$ mA). Nous avons utilisé une chambre du type A t s b u r y à film plan et échantillon tournant.

a) *Étude des clichés de diffraction* (ramie—fibres polynosiques BX). Pour réaliser les clichés de diffraction des fibres vieillies nous avons isolé les fibres superficielles qui ont subi une exposition et une dégradation maximum. Les courbes d'enregistrement photométrique des clichés de diffraction de ramie vieillie et non vieillies (fig. 15 et 16) mettent en évidence une diminution notable de l'intensité des pics correspondant aux plans réticulaires (002), (101) et (101) ; cette baisse de cristallinité a été également trouvée dans le cas des fibres polynosiques BX.

b) *Étude quantitative.* La ramie passée au broyeur forplex a été mise sous forme de pastilles dans un moule et sous pression. Nous avons délimité sur les pastilles la zone d'irradiation aux rayons X puis effectué un cliché témoin (fig. 14 *a*).

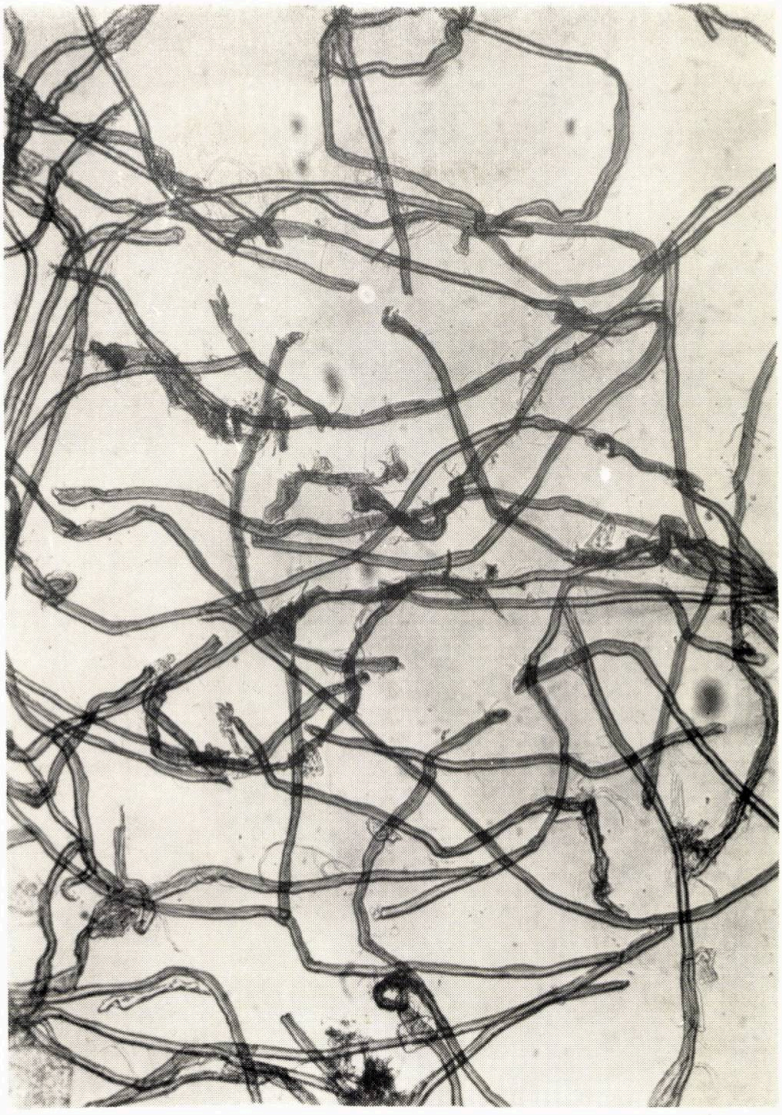


Fig. 1. — Fibres BX témoin ; coloration au rouge Congo ; grossissement 150×.

Fig. 2. — Fibres BX irradiées ; coloration au rouge Congo ; grossissement 150×.

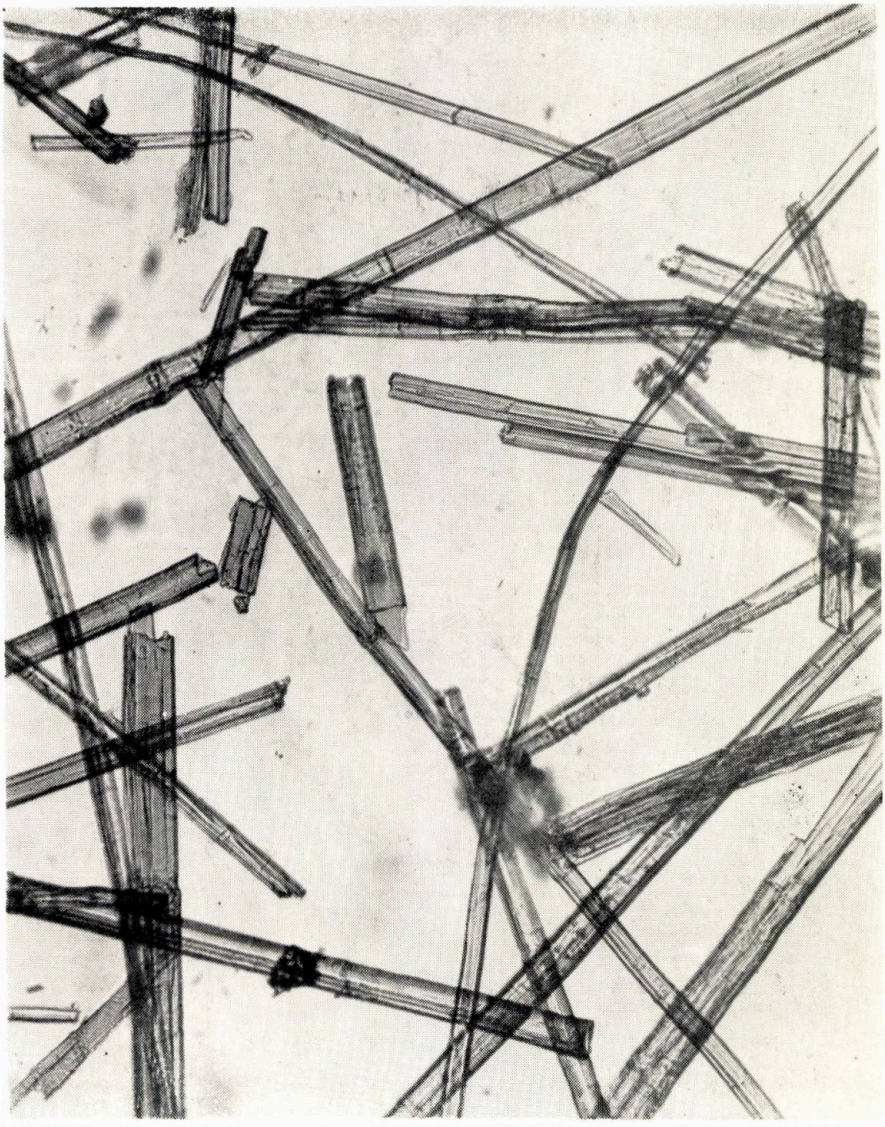


Fig. 3. — Fibres de ramie irradiées ; coloration au rouge Congo ; grossissement 150 ×.

Fig. 4. — Papier BX témoin ; microscope à balayage ; grossissement 700×.

Fig. 5. — Papier BX irradié ; microscope à balayage ; grossissement 700×.

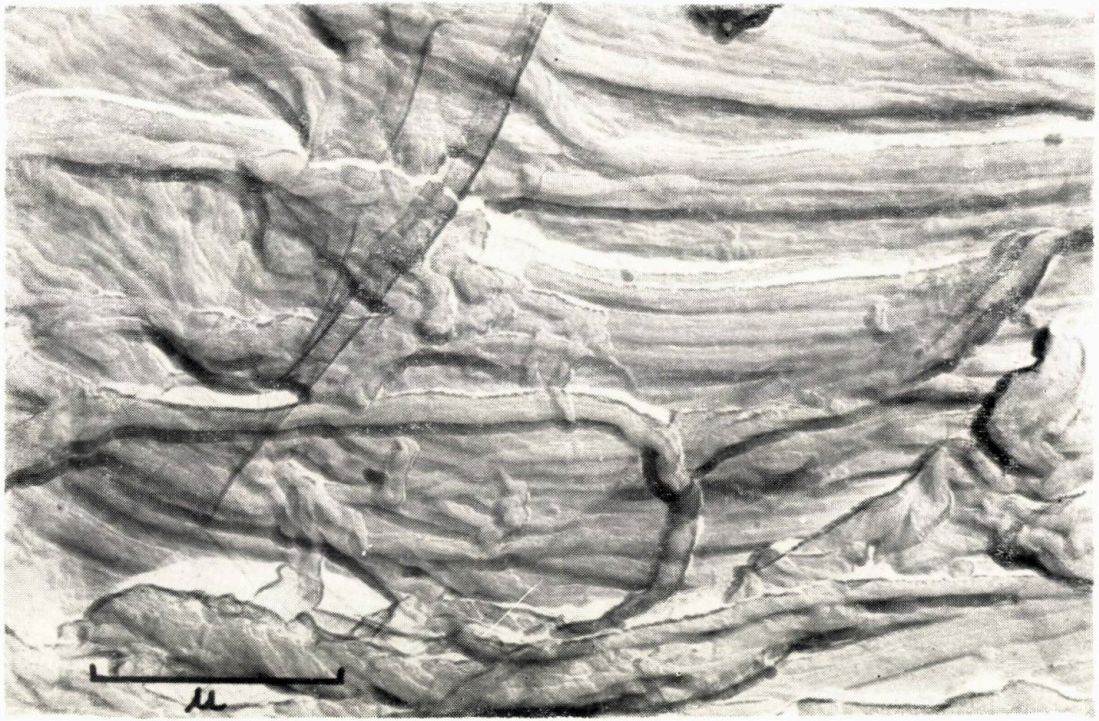


Fig. 6. — Fibres BX témoin ; réplique C, ombrage C – Pt ; grossissement 33 000 ×.

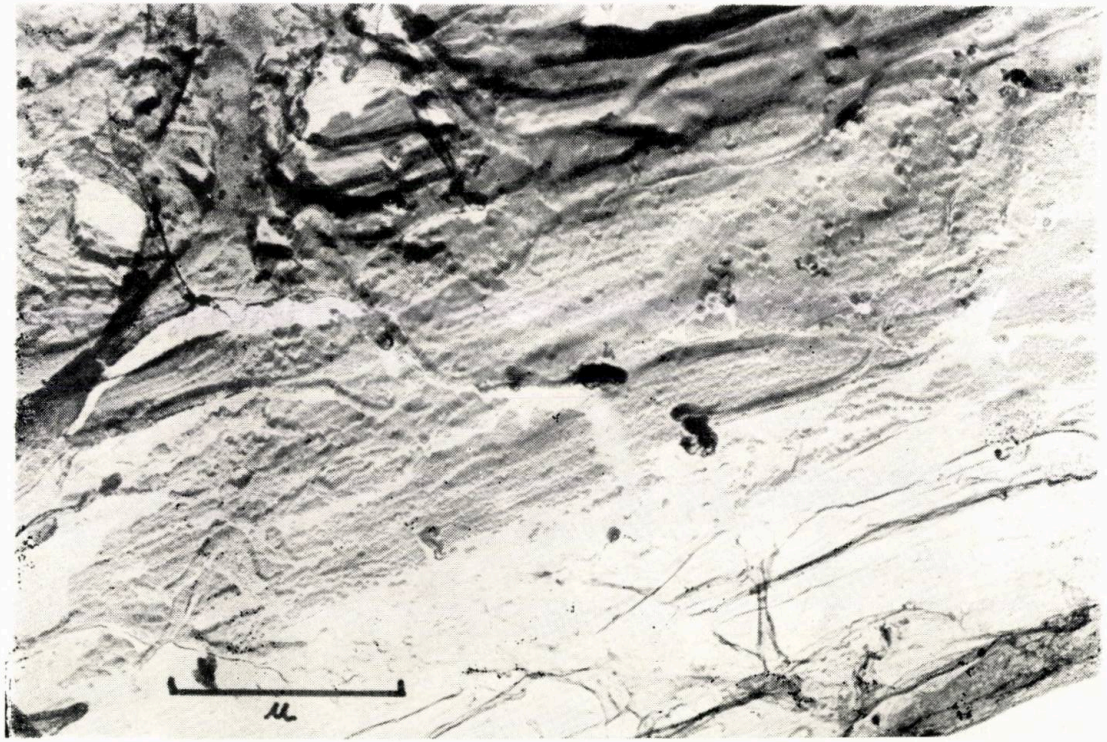


Fig. 7. — Fibres BX irradiées ; replique C (suport refroidi), ombrage C—Pt ; grossissement 33 000×.

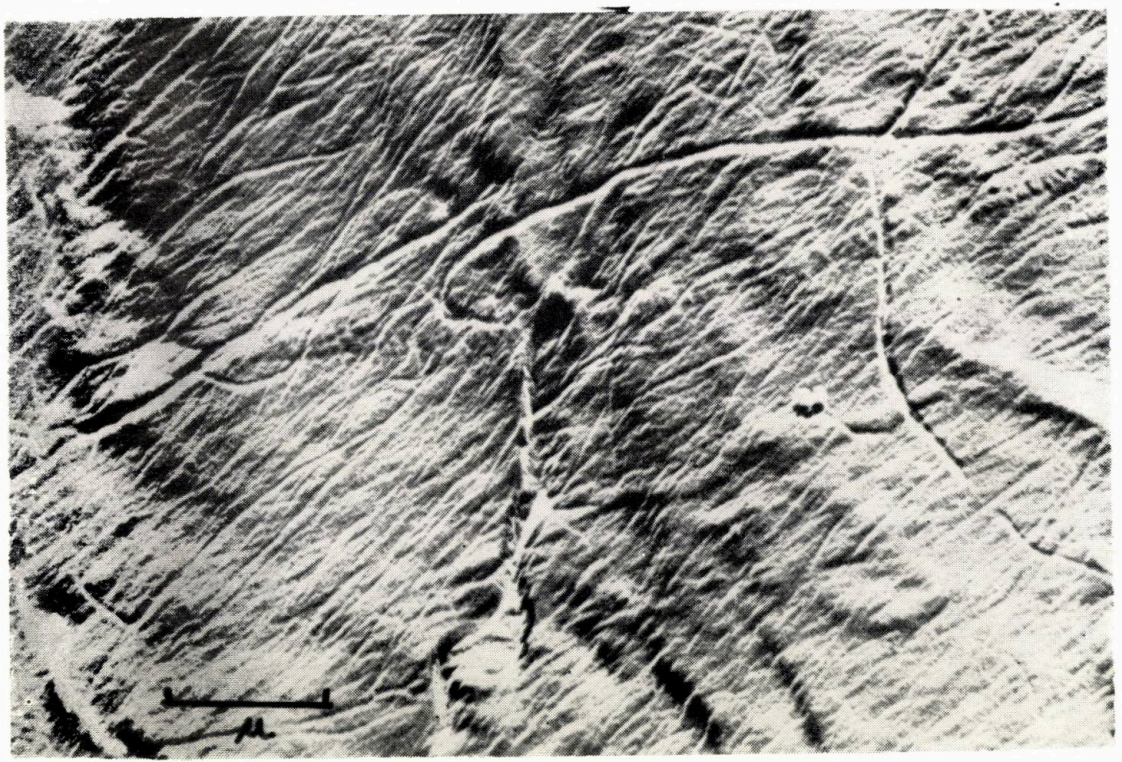


Fig. 8. — Papier sapin blanchi témoin ; réplique C, ombrage Au—Pd ; grossissement 21 000×.

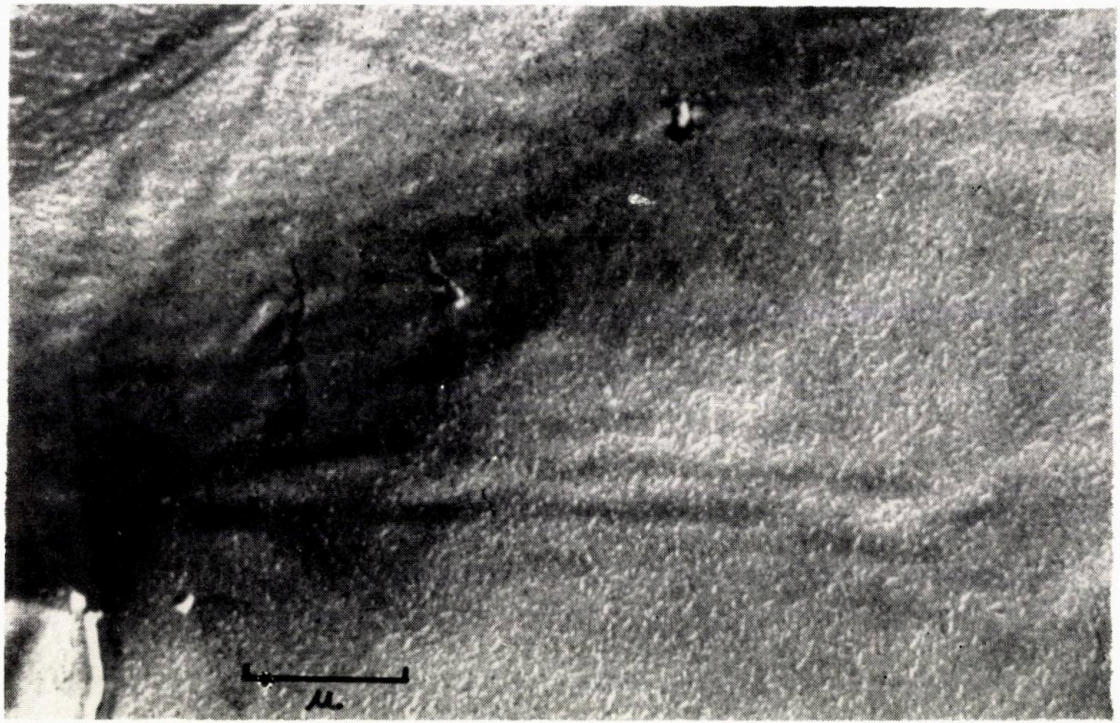


Fig. 9. — Papier sapin blanchi irradié ; réplique C, ombrage Au — Pd ; grossissement 21 000 ×.

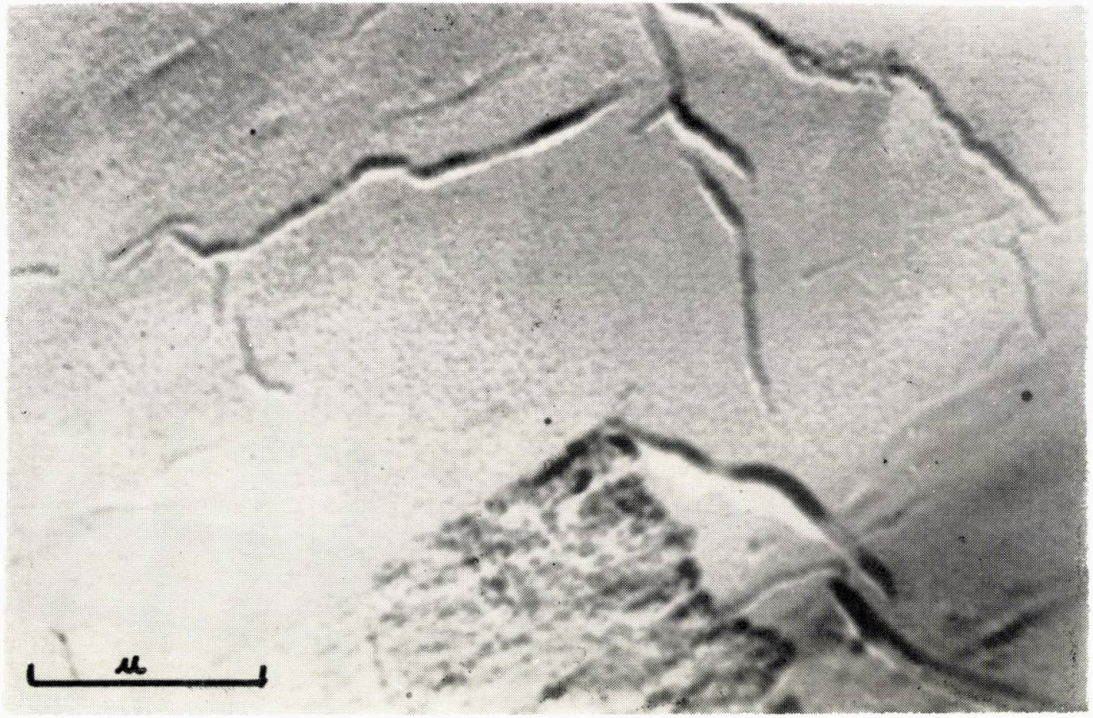


Fig. 10. — Papier sapin blanchi irradié ; réplique C, ombrage C—Pt ; grossissement 30 000×.

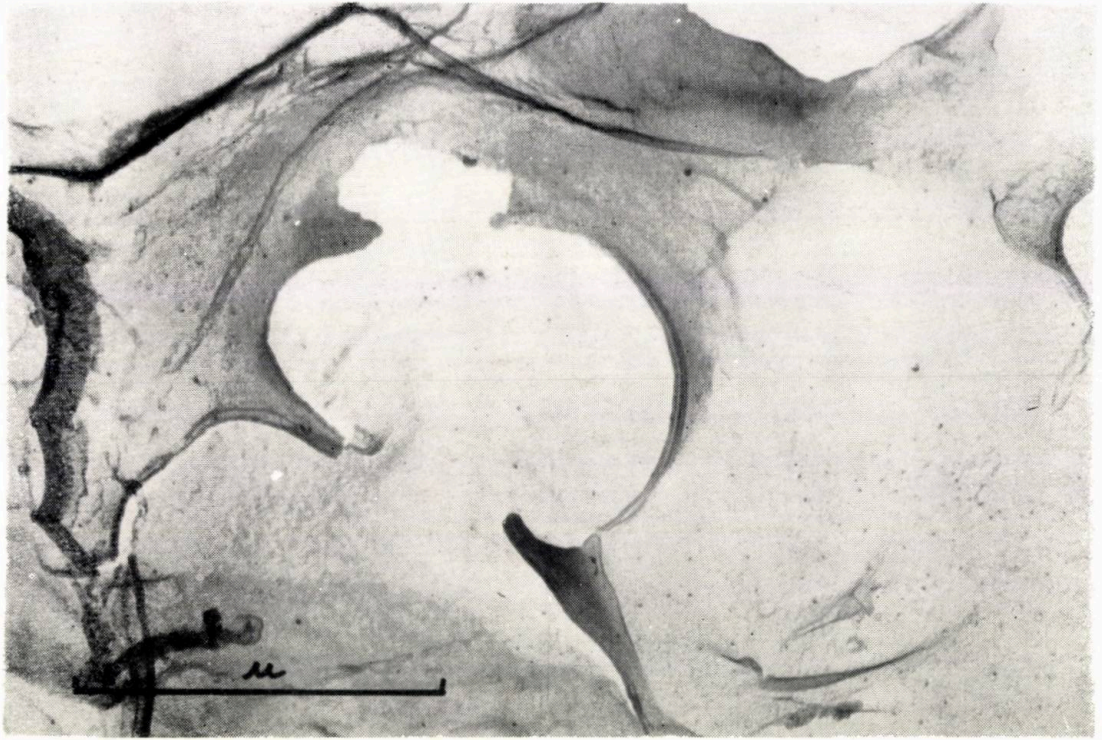


Fig. 11. — Papier sapin blanchi irradié ; réplique C (support refroidi) ; ombrage C — Pt ; grossissement 47 000 ×.

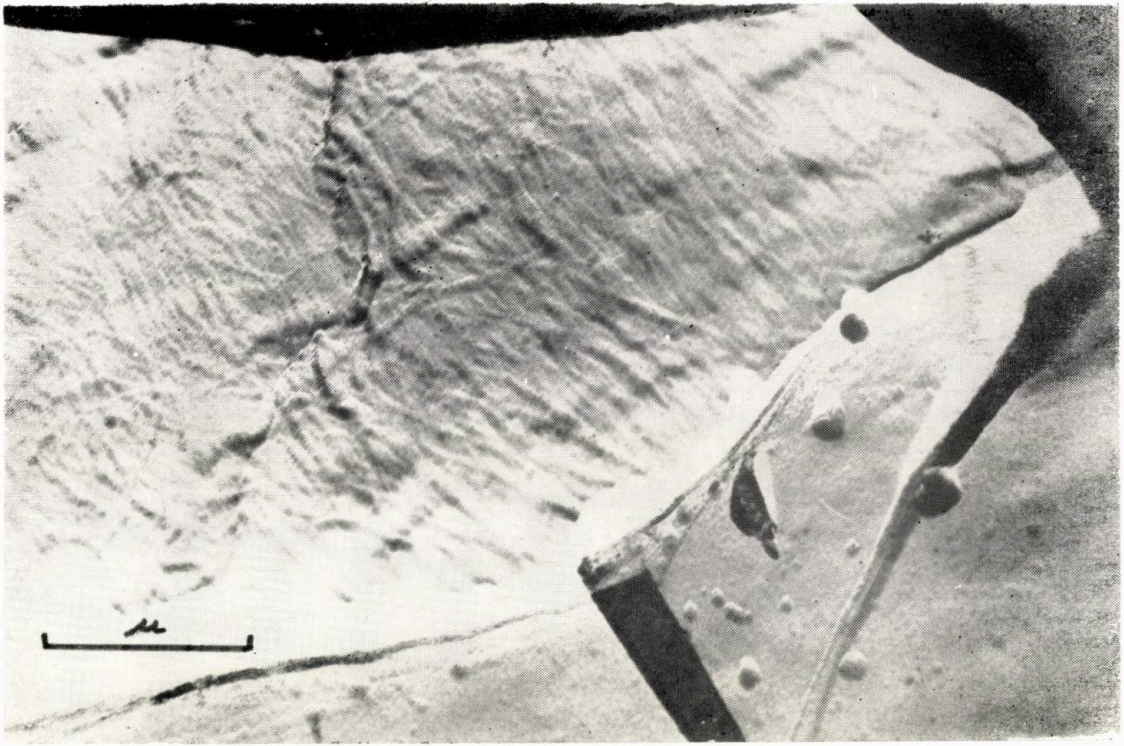


Fig. 12. — Papier sapin blanchi irradié ; réplique C (support refroidi) ; ombrage C — Pt ; grossissement 27 000 ×.

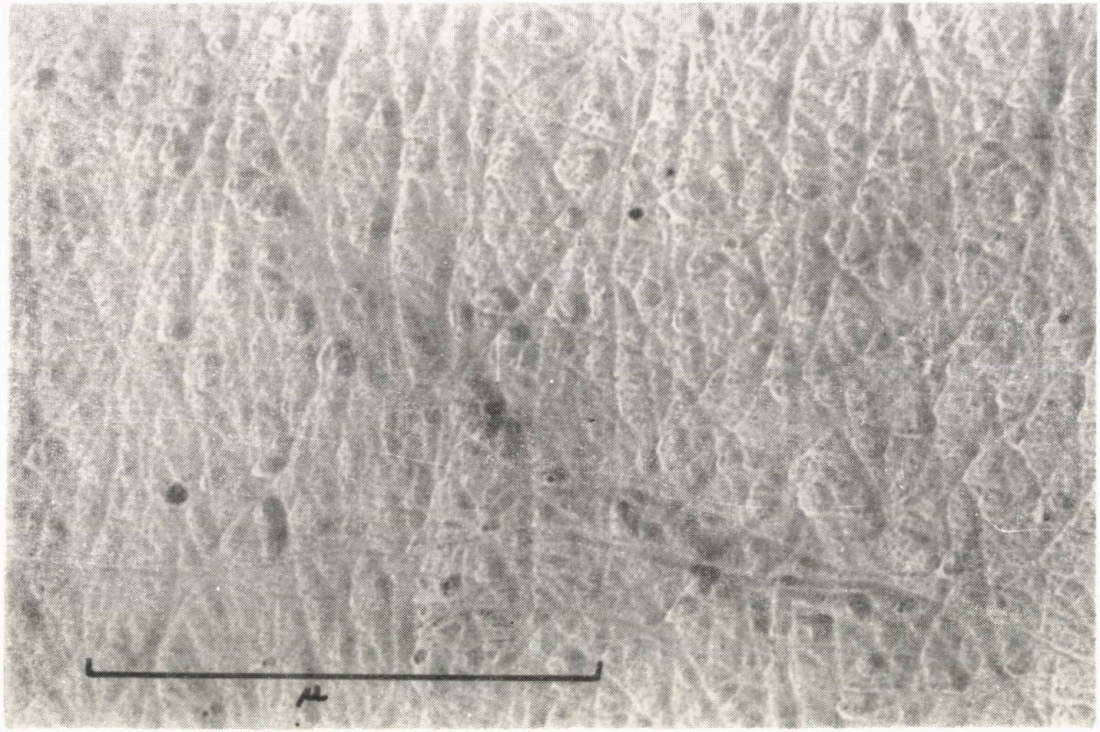


Fig. 13. — Papier sapin blanchi témoin (zône trouvée sous la couche irradiée) ; réplique C, ombrage C—Pt ; grossissement 65000×.

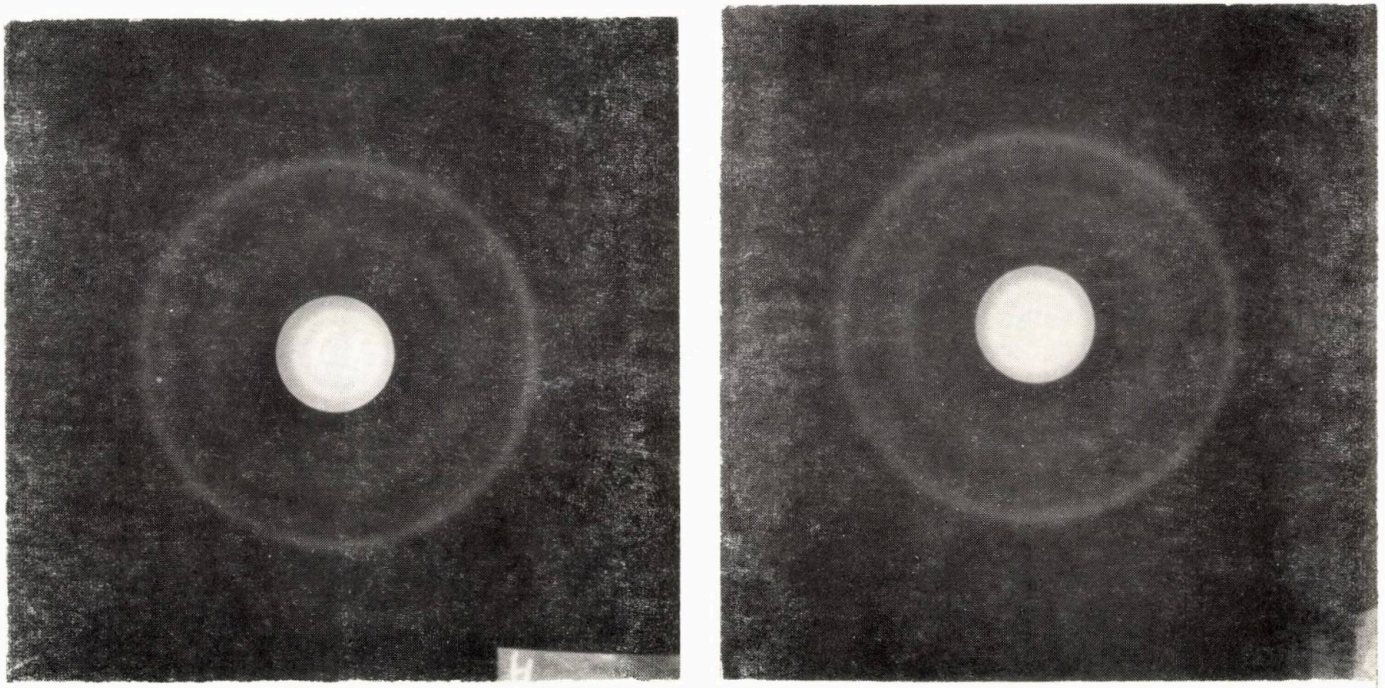


Fig. 14. — Clichés de diffraction aux rayons X: *a* — ramie témoin, *b* — ramie irradiée.

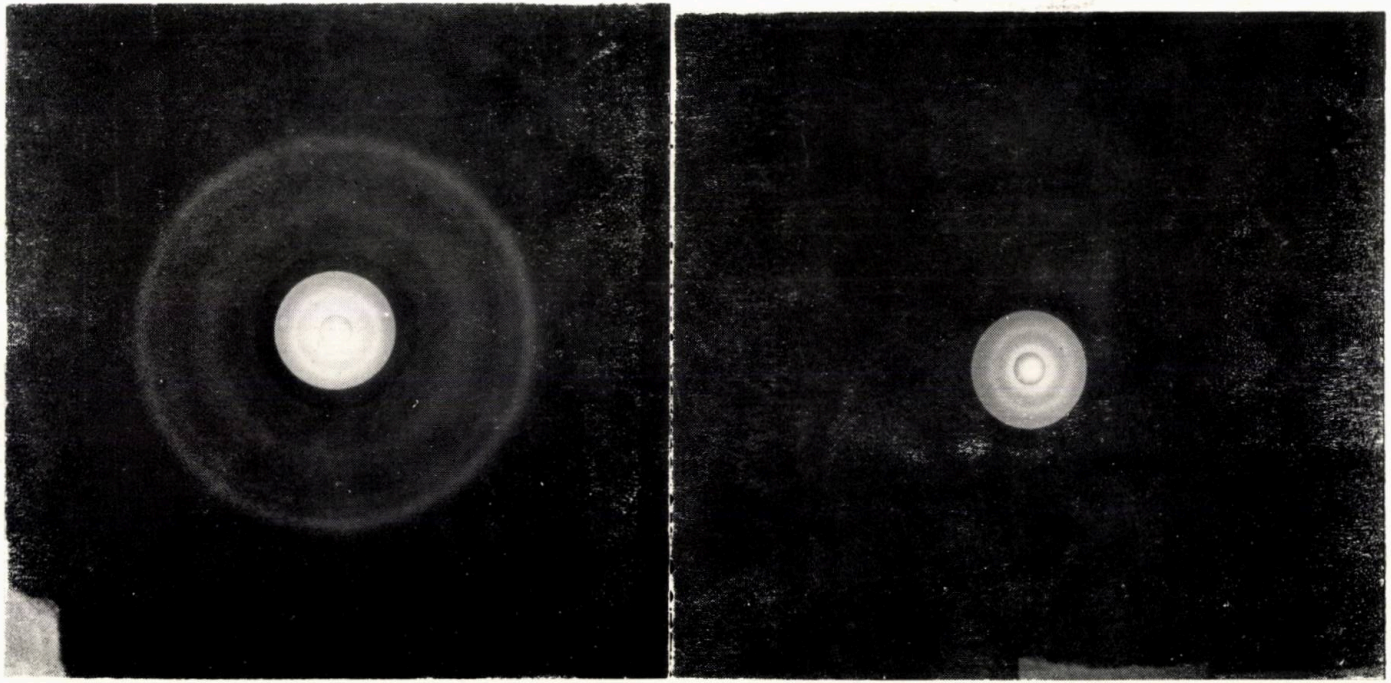


Fig. 14. — Clichés de diffraction aux rayons X : *c* — ramie irradiée, *d* — diffusion dans l'air.

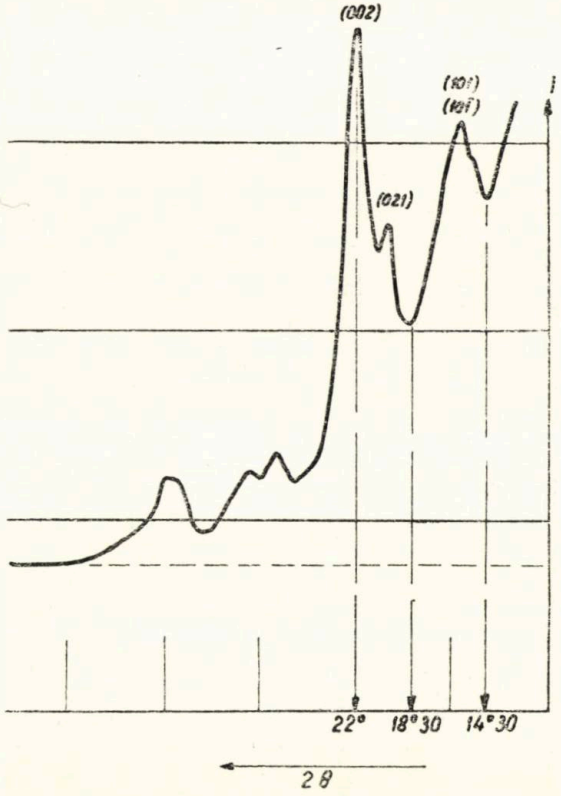


Fig. 15. — Courbe d'enregistrement photométrique du cliché de diffraction de ramie témoin (choix de fibres superficielles avant exposition).

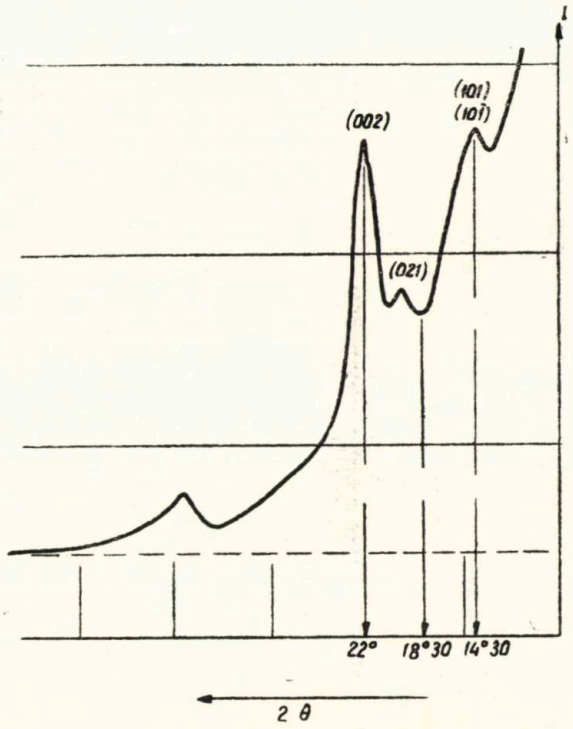


Fig. 16. — Courbe d'enregistrement photométrique du cliché de diffraction de ramie irradiée (choix de fibres superficielles totalement exposées).

Après exposition au rayonnement, nous avons soumis aux rayons X la zone précédemment délimitée (deux essais en parallèle — fig. 14 *b* et *c*) puis nous avons obtenu un cliché de diffusion de l'air dans les mêmes conditions d'exposition aux rayons X (fig. 14 d). Dans nos calculs de cristallinité toutes les intensités ont été ramenées à une même intensité du faisceau incident, en utilisant la chambre de G o p p e l, et nous avons utilisé les résultats d'H e r m a n s [3] concernant la cellulose naturelle témoin (ramie). Les résultats des calculs relatifs à deux échantillons de ramie vieillie dans les mêmes conditions sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

Les valeurs de la cristallinité de fibres de ramie irradiées aux rayons X

	Calcul du % amorphe par la hauteur A_m	Calcul du % cristallin par la surface I_{cr}	Total %
Énchantillon *a*, ramie témoin	31*)	69*)	100*)
Échantillon *b*, ramie irradiée	33	66	99
Échantillon *c*, ramie irradiée	35	63,5	98,5

*) D'après Hermans [3].

Les fig. 17 ... 19 correspondent aux enregistrements photométriques des fig. 14 *a* ... *c*.

En tenant compte des erreurs expérimentales (poids de l'échantillon) nous pouvons affirmer qu'il n'y a qu'une très faible variation du pourcentage de la cristallinité ; ce résultat rejoint les observations faites en microscopie : dégradation en surface et formation d'une mince couche superficielle. Par contre il semble en contradiction avec les fortes variations d'intensité obtenues pour les fibres superficielles vieillies isolées. C'est ainsi que la dégradation photochimique de la cellulose est suivie d'une perte de cristallinité. Cette perte dépend de l'échantillonnage utilisé en diffractométrie à savoir :

a) choix de fibres superficielles totalement exposées apportant une contribution peu importante de leurs zone cristallines non dégradées ;

b) étude sur pastille avant et après exposition et contribution fort importante des zones cristallines protégées par la couche superficielle.

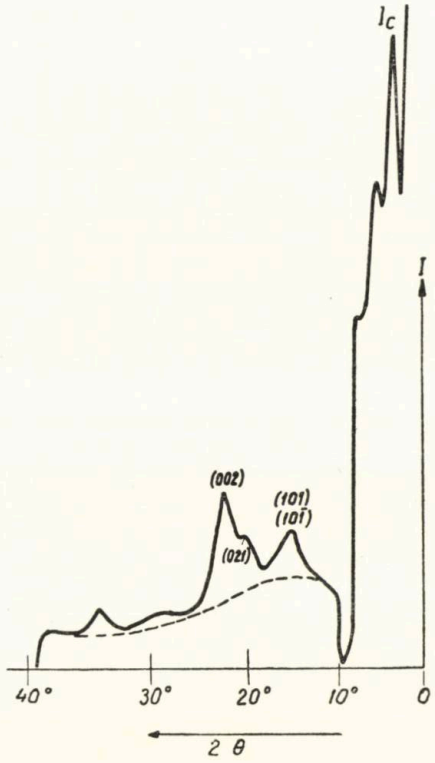


Fig. 17. — Courbe d'enregistrement photométrique du cliché de la fig. 14 *a* de diffraction de ramie témoin (étude sur pastille avant exposition).

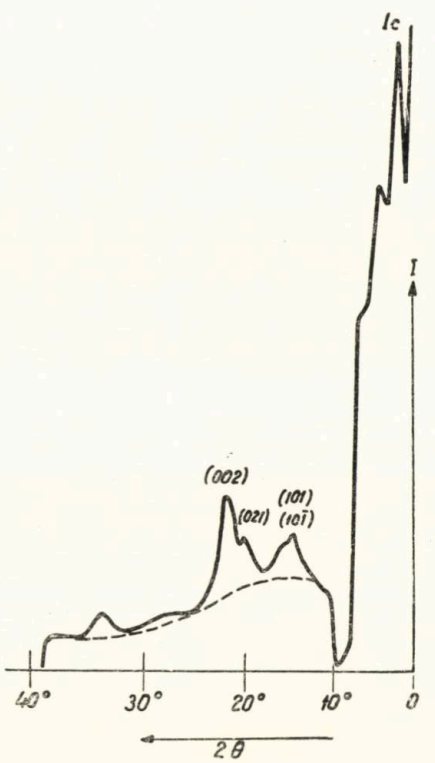


Fig. 18. — Courbe d'enregistrement photométrique du cliché de la fig. 14 *b* de diffraction de ramie irradiée (étude sur pastille après exposition).

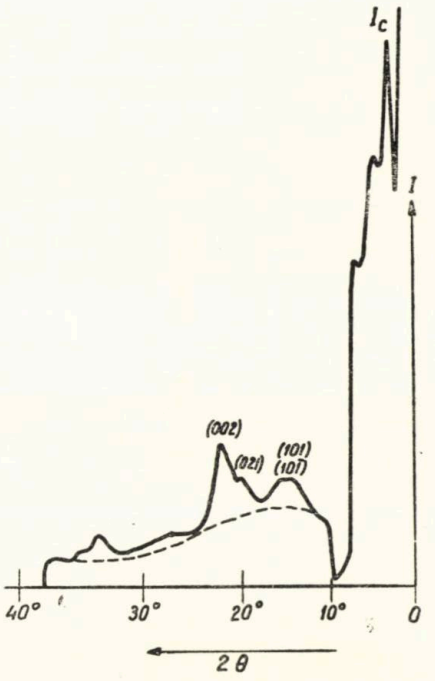


Fig. 19. — Courbe d'enregistrement photométrique du cliché de la fig. 14 *c* de diffraction de ramie irradiée (étude sur pastille après exposition).

4. Étude spectrographique infra-rouge

La méthode chimique de dosage des groupements carboxyles par échange d'ions ne permet pas d'obenir le taux d'échange d'ions d'une cellulose vieillie : certains produits de dégradation se solubilisent au cours des stades de déminéralisation ou d'échange d'ions avec l'acétate de calcium ou de zinc et le taux de carboxyles se trouve ainsi entâché d'une erreur considérable.

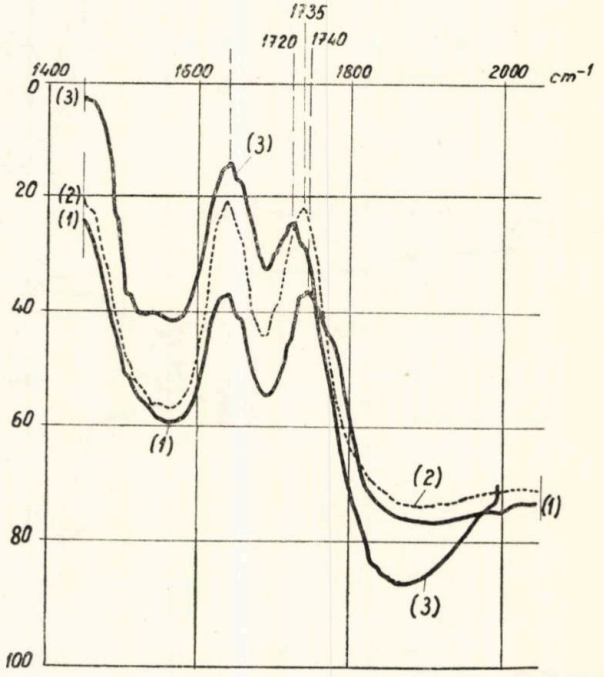


Fig. 20. — Spectres IR des échantillons de fibres rayonne (cellulose BX) oxydées au métaperiodate (*1*), au bioxyde d'azote (*2*) et aux rayons UV (*3*).

Nous avons adopté pour cette raison la spectrographie infra-rouge qui permet de travailler directement sur le papier vieilli [5], [6] ; l'échantillon est pressé entre deux disques d'acier poli, puis placé dans une cellule contenant du tétrachlorure de carbone. Dans ces conditions nous avons comparé les bandes de vibration des groupements carboxyles pour différentes oxycelluloses : cellulose oxydée par le métapériodate et le chlorite de sodium (— CHO ou —COOH en position 2 et 3), cellulose oxydée par le bioxyde d'azote (—COOH en position 6) et enfin cellulose irradiée.

La position de la bande carboxyle ou carbonyle en fonction de la longueur d'onde est la suivante (fig. 20) :

a) cellulose oxydée par $NaIO_4 - NaClO_2$: 1 740 cm^{-1},
b) cellulose oxydée par NO_2 : 1 735 cm^{-1},
c) cellulose irradiée : 1720 cm^{-1}.

Plusieurs études spectrographiques concernant la dégradation photochimique de substances modèles [7] ont permis également de situer les bandes de vibration de groupements carboxyles en position 6, 1, 1...6:

a) acide galacturonique (C_6) : 1 720 cm^{-1},
b) acide gluconique (C_1) : 1 730 cm^{-1},
c) acide mucique (C_1 ... C_6) : 1 735 cm^{-1}.

La comparaison des différentes celluloses oxydées et vieillies et des substances modèles laisse penser à un mécanisme d'oxydation en C_6 ; il semble cependant assez aléatoire d'extrapoler à la cellulose les résultats relatifs aux modèles car dans ces conditions nous négligeons la structure supramoléculaire du polymère, source de multiples interactions susceptibles de perturber le schéma idéal de dégradation de certaines substances modèles.

5. Conclusions

Ces études montrent une action hétérogène de la lumière sur les matériaux cellulosiques et permettent de proposer un mécanisme global de dégradation comportant deux phases principales :

a) Initiation du phénomène de décristallisation par oxydation du polymère en C_6 ; elle se traduit par une perte de cohésion latérale que nous avons pu vérifier sur des papiers témoins oxydés au bioxyde d'azote.

b) Dégradation du polymère (chute du D.P., suroxydation des motifs,...) qui conduit aux profondes modifications morphologiques de la couche superficielle observées par microscopie.

Reçue le 29 III 1970

École Française de Papéterie,
Grenoble, France

BIBLIOGRAPHIE

1. Розмарин Г., Успехи химии, 1965, **34**, *11*, стр. 1965—1988.
2. Розмарин Г., Симионеску Кр., ЖПХ, 1963, **36**, *8*, стр. 1808—1816
3. Hermans P. H., Weidinger A., Bull. Soc. chim. Belg., 1948, **57**, pp. 123—135.
4. John W. S., Biswas B. C., Krishnan S. S., Indian J. of Phys., 1964, *9*, pp. 543—559.
5. Жбанков Р. Г., *Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных*. Изд. Наука и техника, Минск, 1964.
6. Quiles J. P., Godeau M., Chiaverina J., Lazaro R., Communication au 38e Congrès International de Chimie Industrielle, Istamboul, 1969.
7. Simionescu Cr., Rozmarin Gh., Chem. and Ind., 1966, p. 627.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL DESTRUCŢIEI FOTOCHIMICE A CELULOZEI

(Rezumat)

Fibre celulozice de ramie (celuloză I) şi polinozice BX (celuloză II) au fost iradiate la xenotest (spectru total) timp de 148 ore ; efectele destrucţiei au fost apreciate pe calea microscopiei fotonice, electronice, fotometrării clişeelor de difracţie cu raze X şi înregistrării

spectrelor în IR. Studiul atestă o acțiune eterogenă a radiațiilor UV sub forma unui mecanism global care include două faze principale: a) inițierea decristalizării se produce prin oxidarea polimerului la gruparea alcoolică primară, coeziunea laterală cedează, structura supramoleculară a edificiului celulozic este afectată treptat, strat cu strat; b) destrucția polimerului (scăderea G.P., creșterea conținutului de grupe nehidroxilice) determină profunde modificări morfologice ale stratului superficial.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Fibre polinozice BX (martor); colorant roș de Congo; grosisment 150×.

Fig. 2. — Fibre polinozice BX iradiate; colorant roș de Congo; grosisment 150×.

Fig. 3. — Fibre iradiate de ramie; colorant roș de Congo; grosisment 150×.

Fig. 4. — Hîrtie din fibre polinozice BX măcinate (martor); microscop cu baleiaj optic; grosisment 700×.

Fig. 5. — Hîrtie iradiată din fibre polinozice BX; microscop cu baleiaj optic; grosisment 700×.

Fig. 6. — Fibre polinozice BX (martor); replică pe C, nuanțare cu C—Pt; grosisment 33 000×.

Fig. 7. — Fibre iradiate polinozice BX; replică pe C (suport răcit), nuanțare C—Pt; grosisment 33 000×.

Fig. 8. — Hîrtie din celuloză albită de molid (martor); replică pe C, nuanțare Au—Pd; grosisment 21 000×.

Fig. 9. — Hîrtie iradiată din celuloză molid înălbită; replică pe C, nuanțare Au—Pd; grosisment 21 000×.

Fig. 10. — Hîrtie iradiată din celuloză molid înălbită; replică pe C, nuanțare C—Pt; grosisment 30 000×.

Fig. 11. — Hîrtie iradiată din celuloză molid înălbită; replică pe C (suport răcit), nuanțare C—Pt; grosisment 47 000×.

Fig. 12. — Hîrtie iradiată din celuloză molid înălbită; replică pe C (suport răcit), nuanțare C—Pt; grosisment 27 000×.

Fig. 13. — Hîrtie din celuloză molid; martor (zonă găsită după îndepărtarea stratului superficial iradiat); replică pe C, nuanțare C—Pt; grosisment 65 000×.

Fig. 14. — Clișee de difracție cu raze X: *a* — ramie martor, *b* — ramie iradiată, *c* — ramie iradiată, *d* — difuzia aerului.

Fig. 15. — Curba de înregistrare fotometrică a clișeului de difracție la fibrele de ramie, probă martor (fascicol de fibre superficiale).

Fig. 16. — Curba de înregistrare fotometrică a clișeului de difracție la fibrele iradiate de ramie (fascicol de fibre selectate din stratul superficial degradat).

Fig. 17. — Curba de înregistrare fotometrică a clișeului din fig. 14 *a* de difracție la ramie martor (probă pastilată).

Fig. 18. — Curba de înregistrare fotometrică a clișeului din fig. 14 *b* de difracție (pastilă iradiată).

Fig. 19. — Curba de înregistrare fotometrică a clișeului din fig. 14 *c* de difracție la fibre de ramie (pastilă iradiată).

Fig. 20. — Spectrele în IR pentru probe de fibre polinozice BX oxidate cu metaperiodat (*1*), bioxid de azot (*2*) și radiații UV (*3*).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 677.1 ; 676.1.062 ; 534

EFFECTS OF ULTRASONIC TREATMENT OF CELLULOSE FIBRES

BY

EDWARD SZWARCSZTAJN and KAZIMIERZ PRZYBYSZ

1. Introduction

Ultrasounds, acoustic waves of a frequency higher than 20 kHz which do not evoke auditory effects, are producing in liquids and suspensions the phenomenon of cavitation, i.e. formation of rapidly changing rarefactions and concentrations, causing heating of the medium.

The effects of ultrasounds on cellulose fibres in suspension was investigated already since 1936 [1]. Numerous investigations in this area lead to new methods of fibrous suspensions treatment by means of high frequency vibrations [2], [3]. These methods found some industrial application (mainly to disrupt fibre bundles and defiberize the pulp from waste paper or broke, and also to prepare the stock for absorbent and hygienic papers) [4], but this process has not yet been sufficiently explored from the point of view of basic changes occuring in ultrasonically treated fibres, changes that influence the properties of the stock and of the paper, obtained from this stock [5].

That is why in the Institute of Paper Industry at the Technical University of Lodz extensive studies of this problem were undertaken.

In this paper a fragment of these studies is discussed ; its aim was to compare in laboratory scale, conventional beating of cellulose fibres with their ultrasonic treatment and to establish the basic effects which cause the observed differences in the properties of pulps obtained.

2. Course of Investigations and Methods Used

An unbleached sulphate pulp was used, which in the laboratory was given a comparative treatment in a mechanical ultrasonic device and in a conventional mill. The freeness and strength properties (mainly breaking length and tear resistance) of the pulp treated in these devices were determined.

To get data on the behaviour of fibres alone, primary fines fraction was separated from the virgin pulp, and secondary fines fraction („crill") [6] — from the beaten (or ultrasonically treated) pulp ; each time the properties of the remaining fibrous fraction were determined.

To better characterize the secondary fines fraction, formed by both kinds of treatment, various amounts of this fraction were added to the previously separated fibrous fraction, and changes occurring in the pulp properties were defined.

The pulp suspension, of 2% consistency, was treated by high frequency vibrations in a laboratory device „Ultra-Turrax" [7], based on the principle of an ultrasonic syrene. This device contains two disks, one of which is stationary and the other rotates with the speed of 1 500 ... 10 000 rot/min. The rotating rotor blades set the suspension placed inside the device in vortex motion. Under the influence of the centrifugal force, this suspension is thrown out through the slots of the stator. At the same time the rotating blades cut the suspension stream, causing pressure pulses, which propagate in the form of waves in the treated medium.

Every slot in the stator becomes the source of waves, whose frequency f can be described by the formula:

$$f = \frac{K_r n}{60}, \text{ [Hz]}, \tag{1}$$

where: k_r — number of rotor blades, n — number of rotor rotations, [rot/min].

A determined length can be attributed to these waves, according with the formula:

$$\lambda = \frac{V}{f}, \quad \text{[mm]}, \tag{2}$$

where: V — sound velocity in the particular medium, [mm/s].

Due to the superposition of the waves from various slots, the acoustic field has a very complicated character. The oscillograph record of this acoustic field is shown on Fig. 1.

The sum of all pulses evoked by the device during one second is called common frequency (f_c), expressed by the formula:

$$f_c = \frac{K_r K_s n}{60}, \quad [s^{-1}], \tag{3}$$

where: K_s — number of stator slots.

One cannot however atribute to this frequency any equivalent wave length, because such a value would be deprived of physical meaning.

In the investigations the following set of Ultra-Turrax heads was used: rotor with 16 blades, stator with 15 slots; number of rotations — 5 000 rot/min, what gives a common frequency f_c = ca. 21 kHz.

Conventional beating of the pulp was performed in a PFI mill in standard conditions for kraft pulps, i.e. using the load of 3,4 kp and 720 rot/min.

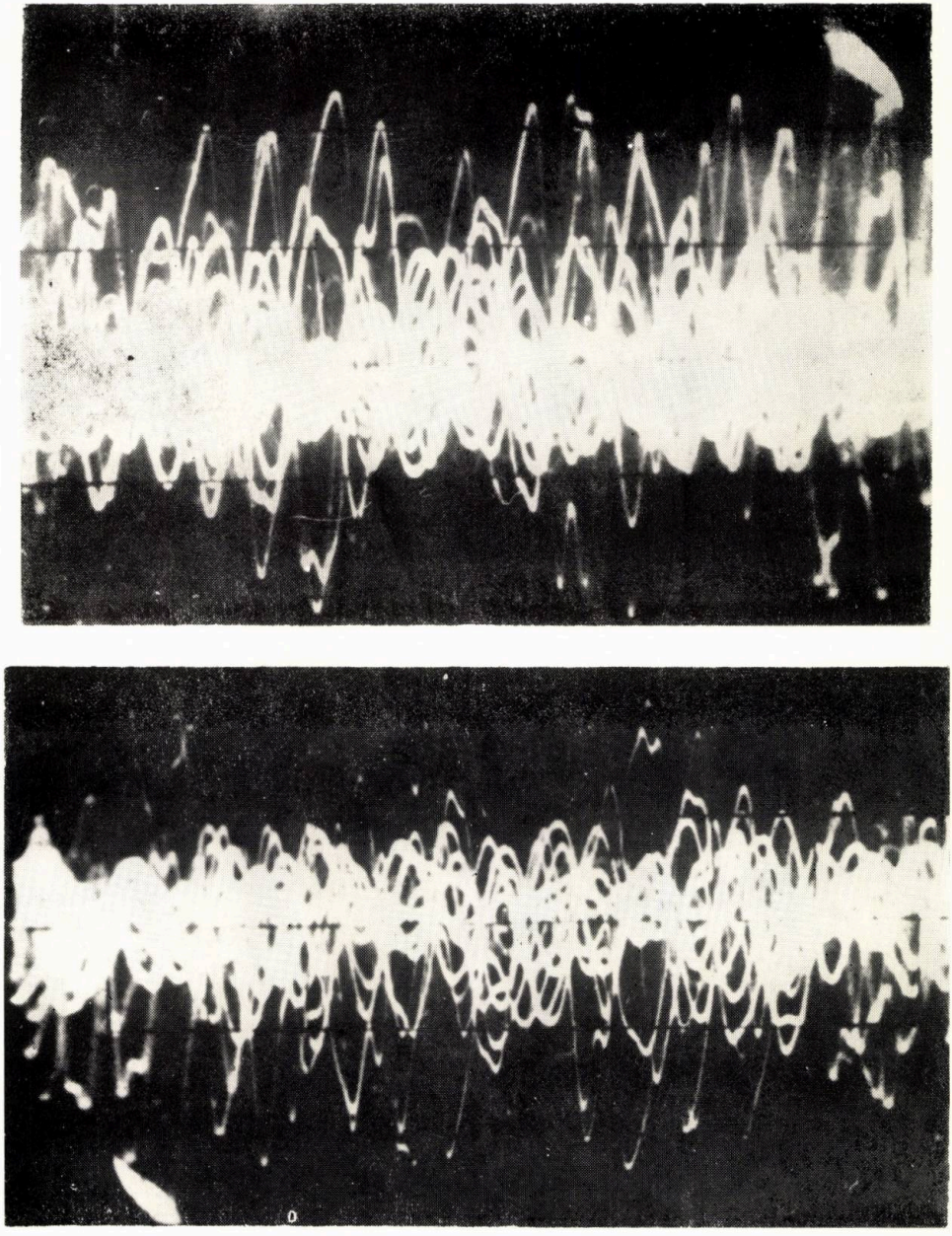


Fig. 1. — Oscillograph record of the accustic field generated by Ultra—Turrax.

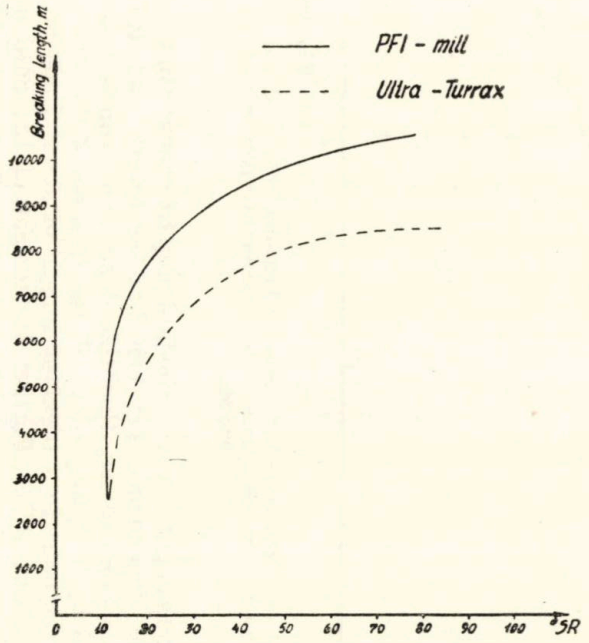


Fig. 2. — Comparison of breaking length of sheets produced from pulp treated ultrasonically and beaten conventionally, in dependence of pulp wetness.

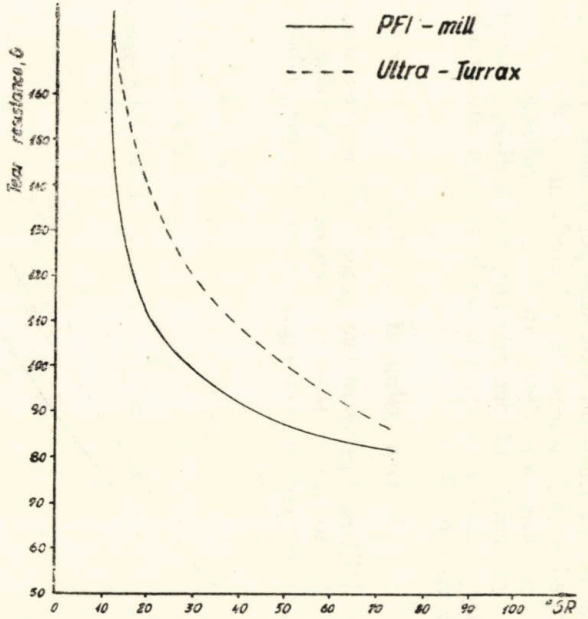


Fig. 3. — Comparison of tear resistance of sheets produced from pulp treated ultrasonically and beaten conventionally, in dependence of pulp wetness.

The separation of the fines fraction was performed in a crill separator, model STFI,equipped with a screen of 60 mesh/cm and a rotor of 450 rot/min. The crill content was determined by oxidizing its suspension with a chromic mixture and determining the iodine, educed from potassium iodide, by means of titration with sodium thiosulphate in the presence of starch as indicator.

3. Discussion of Results

Beating in the PFI mill gives at the same stock wetness a higher breaking length (Fig. 2) but lower tear resistance (Fig. 3) than treating in Ultra-Turrax. From the common strength point of view, a better charac-

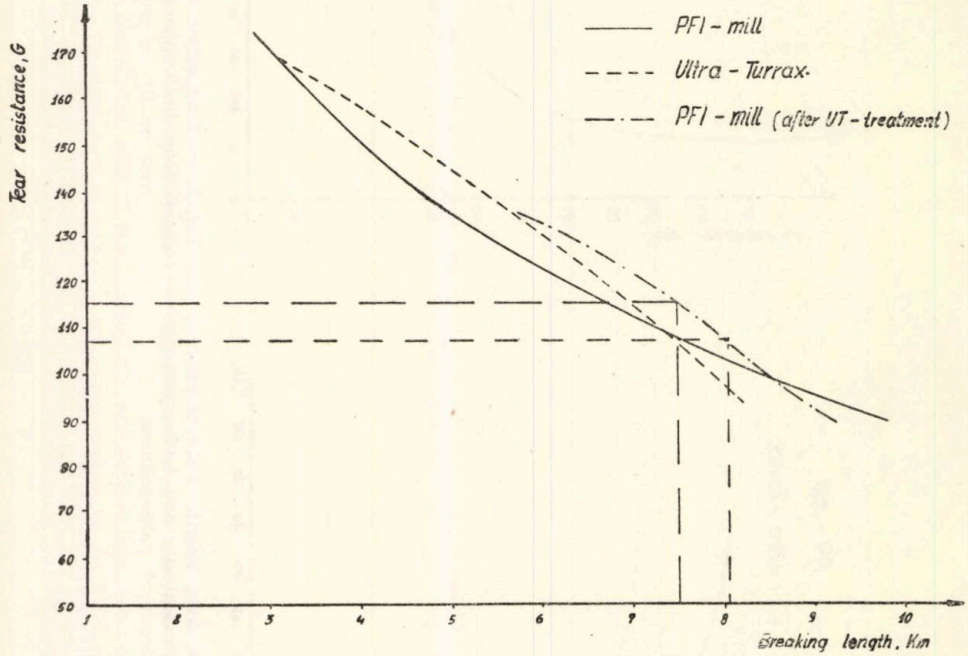


Fig. 4. — Comparison of the dependence between breaking length and tear resistance of sheets produced from pulp treated ultrasonically, beaten conventionally and by compound method.

teristic of the effects of particular methods of pulp treatment can be obtained by comparing the dependence between braking length and tear resistance. From Fig. 4 one can see, that this dependence comes better when the pulp is treated by high frequency, till the freeness of the stock reaches 40 °SR, what corresponds to a breaking length of about 7 500 m and to a tear resistance about 107 *G*. Further treatement of the pulp in Ultra-Turrax gives dependences less advantageous than beating in PFI mill.

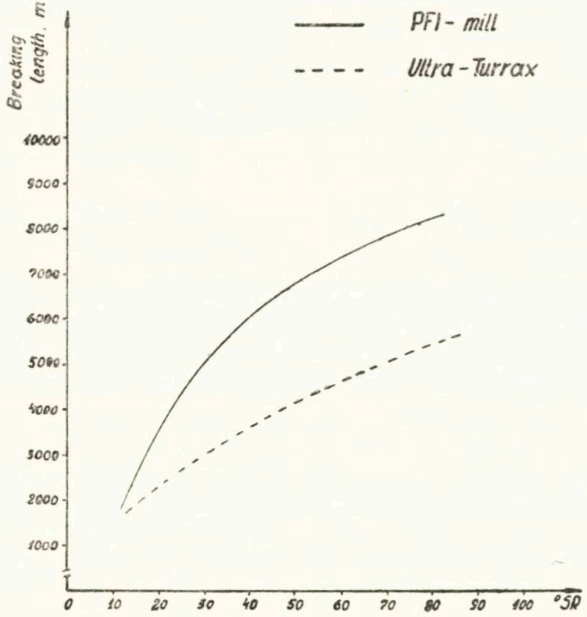


Fig. 5. — Comparison of breaking length of sheets produced from fibres obtained by removing fines from pulp treated ultrasonically and beaten conventionally, in dependence of pulp wetness.

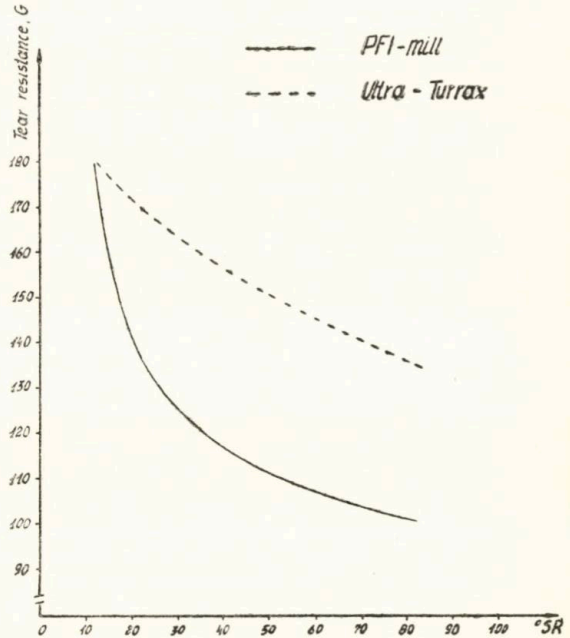


Fig. 6. — Comparison of tear resistance of sheets produced from fibres obtained by removing fines from pulp treated ultrasonically and beaten conventionally, in dependence of pulp wetness.

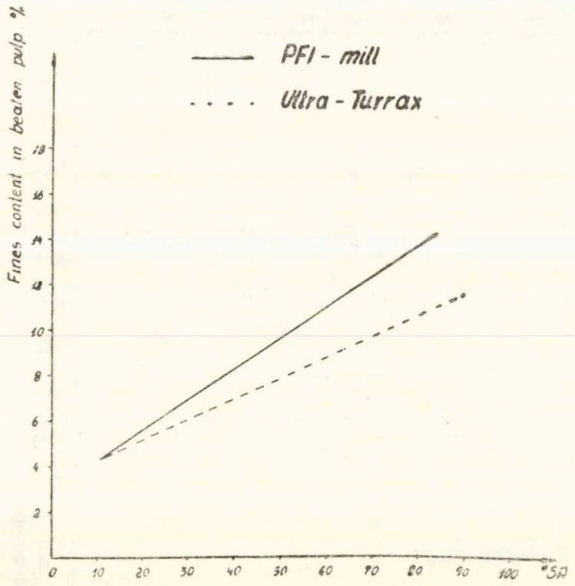


Fig. 7. — Comparison of fines content in a pulp treated ultrasonically and beaten conventionally, in dependence of pulp wetness.

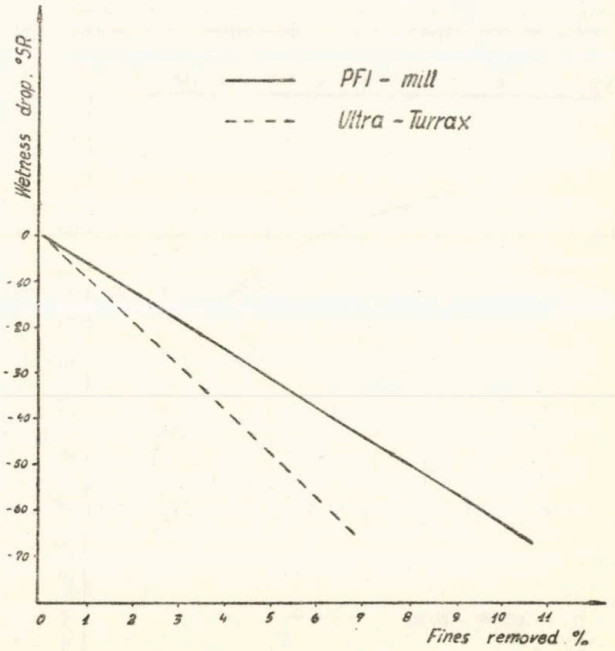


Fig. 8. — Comparison of effects of fines removal on wetness drop of a pulp treated ultrasonically and beaten conventionally.

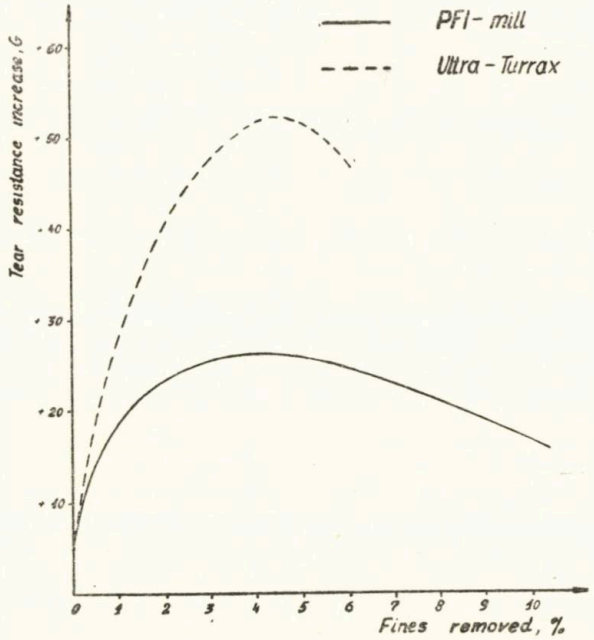


Fig. 9. — Comparison of effects of fines removal on tear resistance increase of a pulp treated ultrasonically and beaten conventionally.

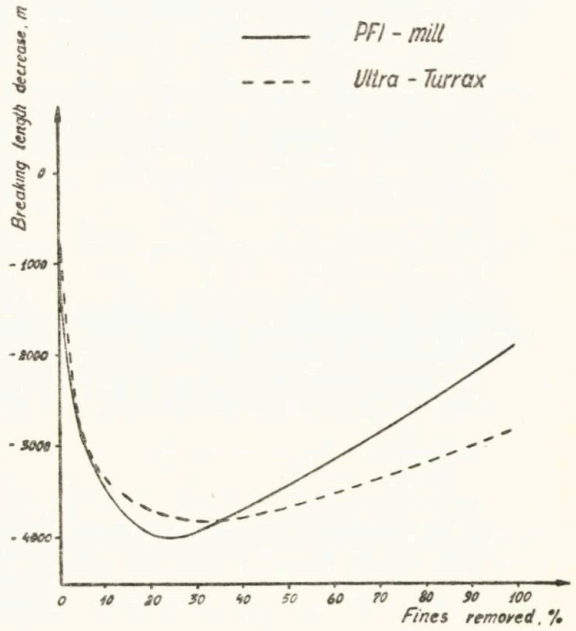


Fig. 10. — Comparison of effects of fines removal on breaking length decrease of a pulp treated ultrasonically and beaten conventionally.

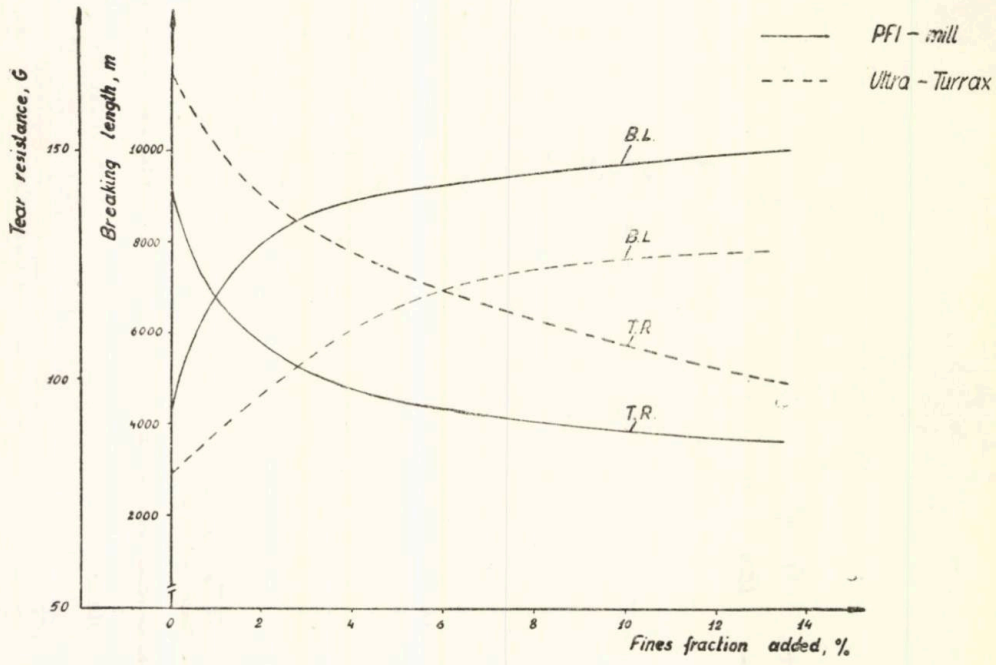


Fig. 11. — Comparison of effects of fines addition on strength properties of a pulp treated ultrasonically and beaten conventionally.

A compound method (preliminary treatment in Ultra-Turrax and final beating in PFI mill) was tried (Fig. 4) ; it gave better results than it was possible to obtain by using only one method of pulp treatment ; e.g. at the breaking length of 7 500 m a tear resistance of about 115 *G* (instead 107 *G* was reached, and to a tear resistance of about 107 *G* — corresponded a breaking length of about 8 050 m (instead of 7 500 m).

The fibrous fraction of the beaten in PFI mill (obtained by separation of fines from the stock) differs markedly from the fibrous fraction separated from the stock treated in Ultra-Turrax. Sheets of paper formed from the fibrous fraction of the conventionally beaten stock show a higher breaking length (Fig. 5) and a lower tear resistance (Fig. 6) than sheets formed from the fibrous fraction of the stock ultrasonically treated to the same degree of freeness. This confirms other statements that ultrasounds effect a weaker fibrillation [8] ... [10] but at the same time do not shorten fibres as much as conventional beating [10].

Fig. 7 shows that high frequency vibrations cause the generation of a smaller quantity of fines what correlates with a lower degree of external fibrillation. This fines fraction shows however a greater ability to raise the wetness of the stock than the fines fraction generated during conventional beating (Fig. 8), which also has a weaker tendency to decrease the tear resistance (Fig. 9 and 11) as well as to increase the breaking length (Fig. 10 and 11), although this last difference is not very clear.

4. Conclusions

In conclusion it can be stated, that the different character of changes in the properties of pulp ultrasonically treated in comparison with conventional beating (lower breaking length and higher tear resistance at the same freeness), is caused chiefly by changes in the cellulose fibres, which undergo in a lesser degree both fibrillation and fibres shortening.

The fines fraction, generated by ultrasonic treatment, shows a higher degree of swelling [9], [11] and a stronger tendency to raise the stock wetness, what means, theoretically, a higher ability to raise the breaking length ; at the same time this fines fraction is more active in decreasing the tear resistance.

These properties of the fines fraction are opposed to the changes occurring in cellulose fibres ultrasonically treated, but their bearing on the total effect of the pulp treatment is to a high degree levelled by the smaller quantity of fines fraction in the ultrasonically treated stock.

A better understanding of the phenomena arising in consequence of ultrasonic treatment of a fibrous suspension, ought to optimize this promising method of stock preparation, e.g. by using fines fractionation (removal or addition) or compund beating.

Received the 2 II 1970

Technical University, Lodz, Poland

REFERENCES

1. Buckingham S. A., Paper Ind., 1936, **18**.
2. Jayme G., Crönert H., Neuhaus W., Papier, 1959, **13**, *23/24*; Ibid., 1960, **14**, *1*, p. 5; Ibid., 1960, **14**, *2*, p. 58.
3. Willems P., Pulp Paper Mag. Can., 1962, **63**, *9*, p. T-455.
4. Szwarcsztajn E., Przybysz K., Przegl. Papiern., 1969, **25**, *10*, p. 342.
5. Szwarcsztajn E., Przybysz K., Przegl. Papiern,, 1969, **25**, *2*, p. 80.
6. Steenberg B., Sandgren B., Wahren D., Svensk Papperstidn., 1960, **63**, *12*, p. 395.
7. Willems P., ATIP-Bull., 1960, **14**, *2*, p. 66.
8. Iwasaki T., Lindberg B., Svensk Papperstidn., 1962, **65**, *20*, p. 795.
9. Petitpas G., ATIP-Bull., 1963, **17**, *1*, p. 52.
10. Labosky P. Jr., Martin R. E., Wood Sci., 1969, **1**, *3*, p. 183.
11. Szwarcsztajn E., Przybysz K., In preparation for publishing.

EFECTUL TRATAMENTULUI CU ULTRASUNETE ASUPRA FIBRELOR CELULOZEI

(Rezumat)

Se constată existența unei diferențe în modul de influențare a proprietăților celulozei tratată cu ultrasunete, comparativ cu o măcinare convențională. În special, la aceasta din urmă se obțin lungimi de rupere mai mici și rezistențe la sfișiere mai ridicate.

Acțiunea tratamentului cu ultrasunete se explică prin modul diferit de fibrare și scurtare la care fibrele sînt supuse în acest proces.

Materialul fin rezultat prin tratamentul ultrasonic, influențează favorabil capacitatea de umflare și conduce la o creștere mai intensă a gradului de măcinare. Drept urmare se înregistrează eforturi de rupere mai ridicate. În același timp fracțiunea fină determină micșorarea rezistențelor la sfișiere.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Oscilograma cîmpului acustic generat de Ultra-Turrax (U.T.).
Fig. 2. — Efectul măcinării convenționale într-o moară PFI.
Fig. 3. — Efectul măcinării într-o moară U.T.
Fig. 4. — Efectul măcinării într-o moară PFI, după tratamentul în U.T.
Fig. 5. — Efectul comparativ al celor două tipuri de măcinare asupra lungimii de rupere.
Fig. 6. — Efectul comparativ al celor două tipuri de măcinare asupra rezistenței la sfișiere.
Fig. 7. — Efectul celor două tipuri de măcinare asupra conținutului în material fin.
Fig. 8. — Influența conținutului în material fin, rezultat la cele două tipuri de măcinare, asupra gradului de măcinare.
Fig. 9. — Influența conținutului de material fin, rezultat la cele două tipuri de măcinare, asupra rezistenței la sfișiere.
Fig. 10. — Influența conținutului de material fin, rezultat la cele două tipuri de măcinare, asupra lungimii de rupere.
Fig. 11. — Influența fracțiunii de material fin asupra rezistenței la sfișiere și lungimii de rupere.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 676.1.062

DER SCHILFAUFSCHLUSS DURCH DAS SULFATVERFAHREN

DER EINFLUSS DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG AUF DIE PAPIERBILDENDEN EIGENSCHAFTEN DES ZELLSTOFFS

VON

V. DIACONESCU und PAUL OBROCEA

Aus der Erfahrungen der Papierfabrikation weisst man, dass die papierbildenden Eigenschaften der Zellstoffe in hohem Masse von ihrem Gehalt an α-Cellulose und Hemicellulosen abhängen [1].

Die von zahlreichen Forschern durchgeführten Studien [2] ... [5] haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Hemicellulosen im Halbstoffe die Mahlung beschleunigt; gleichzeitig verbessern sich die Festigkeits-Kennziffern des Papieres.

Da die Hemicellulosen Kohlenhydrate von hoher Hydrophilie vorstellen, vergrössern sie dank der besondern Quellfähigkeit und dem Vermögen der oberflächlichen Dispersion der Fasern, die Zahl und den Wert der interfibrillären Bindungen; dies bestimmt eine höhere Festigkeit des Papierblattes [6].

Mit der Entfernung der Hemicellulosen (aus dem technischen Zellstoff) und dem Ansteigen des α-Cellulose-Gehaltes wächst die Fasernfestigkeit beim Mahlung; die Festigkeitskennziffern des Papieres fahlen; die Porosität und das Absorbtionsvermögen aber steigen.

Um Papiere mit entsprechenden Festigkeits-Kennziffern zu erhalten, verwendet man Zellstoffe mit einem α-Cellulose-Gehalt bis zu 96%; der Pentosangehalt aber beträgt 2,5 bis 3%. So hat das aus Zellwolle hergestellte Papier eine sehr geringe Festigkeit, die Mahlung hat darauf gar keine Wirkung [7]; der Zusatz von bis zu 20% Glucomannan verbessert bedeutend die papierbildenden Eigenschaften.

Nicht in allen Fällen aber erhöhen die Hemicellulosen die Papier-Festigkeit. So können die Lumpenstoffe nach entsprechender Mahlung Papiere von sehr hoher Festigkeit geben obwohl ihr Hemicellulosegehalt sehr gering ist. Es ist gleichfalls gut bekannt, dass beim zufügen von Polysulfiden oder Natriumborwasserstoff in die Sulfatkochlauge die Ausbeute an Hemicellulosen steigt (bis zu 10%), während die Festigkeitsziffern unverändert bleiben, in einigen Fällen sogar absinken [8], [9].

Ausser Kohlehydraten enthalten die Zellstoffe wechselnde Ligninmengen, welche die Papiereigenschaften beeinflussen werden. Das Lignin erhöht die Härte und Sprödigkeit der Fasern, verringert ihre Quellfähigkeit und Bildsamkeit; dies bedingt eine Verringerung der Bindefähigkeit der Fasern und damit der Festigkeits-Kennziffern [1]. So erhält man aus den Defibratorstoffen und Weiss-schliff Papiere von schwacher Festigkeit; dies wegen des hohen Ligningehaltes. Nach Zerstörung des Lignins in dem Defibratorstoff mittels Chlor [10], im Weiss-schliff mittels ClO_2 [11] und der NNSC-Zellstoff mittels Chlor [12] ... [14] verbessern sich die Festigkeiten entsprechend der beseitigten Ligninmenge (bis zu einem Gehalt von 4% Lignin im Zellstoff).

Bei der Entfernung von Lignin aus Holz im Verlaufe des Aufschlusses verbessern sich die papierbildenden Eigenschaften des Zellstoffs entsprechend der Verringerung des Ligningehaltes bis zu einem Bestwert, dann aber findet eine Umkehrung statt [15].

Von dieser Sachlage ausgehend, haben wir uns vorgenommen, den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Sulfatzellstoffs aus Schilf auf die papierbildenden Eigenschaften zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurden Zellstoffe von verschiedenen Gehalten an Lignin (2...10,43%), α-Cellulose (82...92%) und γ-Cellulose (7,62...12,39%) in der Jokro-Mühle gemahlen, wobei die Mittelwerte der Mahlgeschwindigkeiten (°SR/Min) festgehalten wurden. Aus den gemahlenen Stoffen erhielt man Papierblätter (bei Verwendung der Rapid Köthen-Apparatur) von einer Masse von 63 g/m²; an diesen wurden die Festigkeits-Kennziffern — Reisslänge und Doppelfalzzahl, bestimmt. Die erhaltenen Werte sind auf Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Veränderung der mittleren Reisslänge, der Mahlgeschwindigkeit und der mittleren Doppelfalzzahl in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung

Nr.	Reisslänge km	Mahlgeschwindigkeit °SR/Min	Mittlere Doppelfalzzahl	Gehalt an α-Cellulose %	Gehalt an γ-Cellulose %	Gehalt an Lignin %
1	4,8	1,050	46	92,26	7,79	3,00
2	5,8	0,975	90	89,54	10,35	2,35
3	7,3	0,970	98	86,94	10,22	2,25
4	6,8	1,200	68	88,93	12,47	2,45
5	6,4	1,175	80	86,43	10,52	5,51
6	6,6	1,200	54	85,56	8,79	8,36
7	6,6	1,350	44	85,55	8,08	10,43
8	6,8	1,350	93	82,35	12,44	4,86
9	7,1	0,875	220	90,88	7,62	2,58
10	5,4	0,725	58	91,85	7,62	2,13
11	5,0	0,500	92	92,51	4,87	2,05
12	6,4	1,100	34	91,21	11,58	3,73
13	7,3	1,125	104	87,68	9,05	3,52
14	7,1	1,125	104	86,81	12,22	3,16
15	6,5	1,225	74	84,48	9,87	3,42
16	7,0	1,075	82	86,99	12,20	2,97
17	7,5	1,425	84	88,39	12,39	2,55
18	7,0	1,075	84	89,12	9,21	2,75
19	7,0	1,175	86	88,83	9,87	2,28
20	7,4	1,150	66	89,18	9,35	2,09
21	6,4	1,300	60	89,42	10,75	2,52
22	6,4	1,250	50	88,29	10,35	2,14
23	6,4	0,975	62	90,23	8,30	2,04

Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Zellstoffs (Gehalt an Lignin, α- und γ-Cellulosen) auf die papierbildenden Eigenschaften desselben (Mahlgeschwindigkeit, Reisslänge und Doppelfalzzahl) zu beurteilen, wurde die Regressionsanalyse mit mehreren unabhängigen Veränderlichen angewendet. Zu diesem Zwecke wurden, bei Betrachtung der Papiereigenschaften als abhängige Veränderliche, die Kennziffern der primären Korrelation an Hand folgender Beziehung [16] berechnet:

$$r = \frac{\sum_i x_i y_i}{\sqrt{\sum_i x_i^2 \sum_i y_i^2}} \quad ; \tag{1}$$

es bedeuten hier: r — Korrelationskoeffizient, x_i — Abweichung der unabhängigen Veränderlichen vom Mittelwert ($x_i = X_i - \bar{X}_i$), y_i — Abweichung der abhängigen Veränderlichen vom Mittelwert ($y_i = Y_i - \bar{Y}_i$).

Aus den Angaben der Tabelle 1 errechnet man die Werte der Abweichungen, die auf Tabelle 2 dargestellt sind und die zur Bestimmung der Korrelationskoeffizienten gedient haben; diese letzten sind in Tabelle 3 eingetragen.

Tabelle 2

Werte der Abweichungen der Veränderlichen

Nr.	Veränderliche	Wert der Abweichung			
		y_i^2 oder x_i^2	$y_i \cdot x_1$ oder $x_i \cdot x_1$	$y_i \cdot x_2$ oder $x_i \cdot x_2$	$y_i \cdot x_3$ oder $x_i \cdot x_3$
1	Reisslänge Y_1, [km]	11,4548	−19,4874	18,1031	2,6666
2	Mittlere Mahlgeschwindigkeit Y_2, [°SR/min]	0,9531	−7,6830	5,9881	3,8491
3	Doppelfalzzahl Y_3	29 316,89	31,595	−175,774	−412,564
4	Gehalt an α-Cellulose X_1, [%]	141,4744	141,4744	−53,8364	−63,4078
5	Gehalt an γ-Cellulose X_2, [%]	82,9737	−53,8364	82,9737	−7,1624
6	Gehalt an Lignin im Zellstoff X_3, [%]	96,8395	−63,4078	−7,1624	96,8395

Um zu feststellen, ob die Werte der Korrelationskoeffizienten real und statistisch von Null verschieden sind, wurde ihre Prüfung mit Hilfe folgender Beziehung [17] durchgeführt:

$$z = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r}{1 - r}; \tag{2}$$

Tabelle 3

Werte der primären Korrelationskoeffizienten

Nr.	Veränderliche	Unabhängige Veränderliche		
		X_1	X_2	X_3
1	Reisslänge Y_1	−0,4848	0,5885	0,0802
2	Mahlgeschwindigkeit Y_2	−0,6621	0,6743	0,4007
3	Doppelfalzzahl Y_3	0,01557	−0,1129	−0,2448
4	Gehalt an α-Cellulose X_1	1	−0,4975	−0,5513
5	Gehalt an γ-Cellulose X_2	−0,4975	1	−0,07998
6	Ligningehalt X_3	−0,5513	−0,07998	1

hier sind: z — Semnifikationstest nach Fischer, r — Korrelationskoeffizient.

Die Veränderliche z ist aproximativ normal verteilt mit der Variante:

$$\sigma_z = \frac{1}{n-3}, \tag{3}$$

in welcher: n — Anzahl der Angabenpaare.

Da z aproximativ normal verteilt ist, unabhängig von der Grösse der Probe, t, (Distributionstest nach Student) entsprechend Freiheitsgraden, hat es für das Bedeutungsniveau 0,05 den Wert 1,96.

Tabelle 4

Vertrauensgrenzen der Korrelationskoeffizienten für ein Semnifikationsniveau von 0,05

Nr.	Korrelationskoeffizienten	Vertrauensgrenzen	Bemerkungen
1	$r_{Y_1,1} = -0,4848$	−0,7475 ... −0,0909	$r \neq 0$
2	$r_{Y_1,2} = +0,5885$	+0,8023 ... +0,2251	$r \neq 0$
3	$r_{Y_1,3} = +0,0802$	−0,3434 ... +0,4746	$r = 0$
4	$r_{Y_2,1} = -0,6621$	−0,3459 ... −0,8435	$r \neq 0$
5	$r_{Y_2,2} = +0,6743$	+0,3788 ... +0,8578	$r \neq 0$
6	$r_{Y_2,3} = +0,4007$	−0,0600 ... +0,7014	$r = 0$
7	$r_{Y_3,1} = +0,01557$	−0,4000 ... +0,4244	$r = 0$
8	$r_{Y_3,2} = -0,1129$	−0,3140 ... +0,4909	$r = 0$
9	$r_{Y_3,3} = -0,2448$	−0,1186 ... +0,5969	$r = 0$
10	$r_{1,2} = -0,4975$	−0,1076 ... −0,7549	$r \neq 0$
11	$r_{1,3} = -0,5513$	−0,1800 ... −0,7836	$r \neq 0$
12	$r_{2,3} = -0,07998$	−0,3434 ... +0,4768	$r = 0$

Die Beurteilung der Korrelationskoeffizienten in Bezug auf den Semnifikationstest ist in Tabelle 4 wiedergegeben; es ist darauf ersichtlich, dass $r_{y_1,3}$, $r_{y_2,3}$, $r_{y_3 \cdot 1}$, $r_{y_3,2}$, $r_{y_3,3}$, $r_{2,3}$ nicht wesentlich von Null abweichen, aus diesem Grunde wurde dieselben aus den nachfolgenden Berechnungen eliminiert.

Zwischen den unabhängigen Veränderlichen (X_1, X_2, X_3) besteht Abhängigkeit; daher wurden zur Beurteilung des besondern Einflusses jeder einzelnen Grösse auf die Papiereigenschaften des Zellstoffs die spezifischen Koeffizienten (p_{y_i}, i) durch Lösung der Systeme simultaner Gleichungen berechnet:

$$(4) \quad \begin{cases} r_{y_i,1} = p_{y_i,1} r_{1,1} + p_{y_i,2} r_{1,2} + p_{y_i,3} r_{1,3}, \\ r_{y_i,2} = p_{y_i,1} r_{1,2} + p_{y_i,2} r_{2,2} + p_{y_i,3} r_{2,3}, \\ r_{y_i,3} = p_{y_i,1} r_{1,3} + p_{y_i,2} r_{2,3} + p_{y_i,3} r_{3,3}. \end{cases}$$

Da die Werte $r_{1,1}, r_{2,2}, r_{3,3}$ gleich sind mit 1 und da $r_{y_1,3}$, $r_{y_2,3}$, $r_{2,3}$ nicht beträchtlich von Null abweichen (die Werte der letztern wurden gleich Null gesetzt) erhielt man folgende Werte für die spezifischen Koeffizienten:

$$p_{y_1,1} = -0{,}3822, \quad p_{y_1,2} = +0{,}4615, \quad p_{y_2,1} = -0{,}4396, \quad p_{y_2,2} = +0{,}4583.$$

Die Summe der Korrelationskoeffizienten und der spezifischen Koeffizienten bezeichnet man als Bestimmungskoeffizient (R); er bezeichnet den Einfluss der unabhängigen Veränderlichen auf die Dispersion der abhängigen Veränderlichen:

$$(5) \quad \begin{cases} R_1^2 = r_{y_1,1} p_{y_1,1} + r_{y_1,2} p_{y_1,2} = 0{,}4569, \\ R_2^2 = r_{y_2,1} p_{y_2,1} + r_{y_2,2} p_{y_2,2} = 0{,}6000. \end{cases}$$

Die Werte der Bestimmungskoeffizienten zeigen, dass die Veränderung des Gehaltes an α- und γ-Cellulose 45% der Dispersion der Reisslängen und 60% der Dispersion der mittlern Mahlgeschwindigkeit aufklärt.

Die ziemlich hohen Werte der Bestimmungskoeffizienten bestatten die Annahme, dass die Reisslänge und die Mahlgeschwindigkeit durch die lineare Regressionsgleichung in Funktion des Gehaltes an α- und γ-Cellulose vorgestellt werden können:

$$(6) \quad y_1 = -0{,}1086 X_1 + 0{,}1714 X_2 + 14{,}39,$$

$$(7) \quad y_2 = -0{,}03608 X_1 + 0{,}04915 X_2 + 3{,}810.$$

Die Vertrauensgrenzen der berechneten Werte für die Reisslänge und die Mahlgeschwindigkeit, bei einem Sicherheitsniveau von 95%, sind im ersten Fall $\pm$ 1,116 und im zweiten Fall $\pm$ 0,276. Da Vertrauensgrenzen errechnet man nach der Gleichung:

$$(8) \qquad \pm 2S_{y_{i,c}} = \pm 2S_{y_{i,0}} \sqrt{(1 - R)^2 \frac{n - 1}{n - k - 1}} \; ;$$

hier sind: $S_{y_{i,0}}$ — die Standardabweichung des gemessenen y-Wertes, $S_{y_{i,c}}$ — die Standardabweichung des berechneten y-Wertes, k — Anzahl der unabhängigen Veränderlichen.

Die festgesetzten Gleichungen der linearen Regression gestatten eine genügend gute Annäherung der reelen Werte der Reisslänge und der Mahlgeschwindigkeit, wie aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich ist.

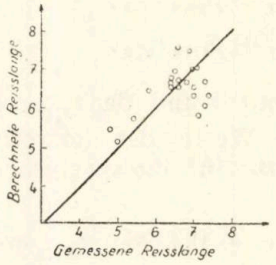


Abb. 1. — Die Annäherung der reelen mit dem gerechneten Wert der Reisslänge.

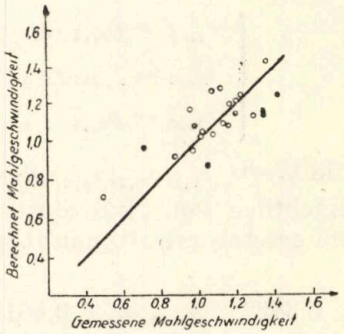


Abb. 2. — Die Annäherung der reelen mit dem gerechneten Werte der Mahlengeschwingdikeit.

3. Schlussfolgerungen

Aus dem vorgetragenen Material ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Die chemische Zusamensetzung des Zellstoffs beeinflusst die Zugfestigkeit und die durchschnittliche Mahlgeschwindigkeit und zwar 46% der Veränderung der Reisslänge und 60% der Veränderung der Mahlgeschwindigkeit sind vom Gehalte an α- und γ-Cellulose bestimmt. Das Anwachsen des α-Cellulose-gehaltes beeinflusst die Papiereigenschaften des Zellstoffs, während die γ-Cellulose eine entgegengesetzte und betontere Wirkung aufweist.

2. Auf Grund der Versuchsangaben wurden die Regressionsgleichungen aufgestellt, welche die Berechnung der Reisslänge und der Mahlgeschwindigkeit des Zellstoffs in Abhängigkeit vom Gehalte am α- und γ-Cellulose mit einer Genauigkeit von 17% im ersten Fall und 24% im zweiten Fall gestatten.

3. Der Ligningehalt beeinflusst in den studierten Grenzen nicht ausgesprochen die Papiereigenschaften des Zellstoffs.

4. Die mittlere Doppelfalzzahl hängt nicht von der chemischen Zusammensetzung des Zellstoffs ab; dies entspricht der zeitgemässen Auffassung, dass diese Kennziffer von der mittlern Fasernlänge bestimmt ist.

Eingegangen am 7. III 1970

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für künstliche und natürliche Makromoleküle

LITERATURVERZEICHNIS

1. Иоргенсен Л., *Основые представления о волокнах применяемых в бумажном производстве.* Гослесбумиздат, М., 1962, стр. 118.
2. Jonas K., Rieth E., Wochbl. Pap. Fabr., 1933, **64**, S. 853.
3. Jayme G., Papierfabrikant, 1944, **42**, S. 295.
4. Cottral L. G., Tappi, 1950, **33**, *9*, p. 471.
5. Wise L. E., Pap. Ind., 1956, **37**, *11*, p. 1024.
6. Thompson J. O., Swanson J. W, Wise L. E., Tappi, 1953, **36**, *12*, p. 354.
7. Jayme G., Tappi, 1960, **43**, *11*, p. 275.
8. Senyer N. u.a., Tappi, 1964, **47**, *6*, p. 323.
9. Meller A., Ritman E. L., Tappi, 1964, **47**, *1*, p. 55.
10. Jayme G., Sherik V., Melliand Textilber., 1950, **31**, S. 153.
11. Jayme G., Sheurung L., Papier, 1953, **7**, S. 223.
12. Jayme G., Wittstein R., Papierfabrik, 1949, **36**, *49*, S. 519.
13. Marton R., Tappi, 1958, **42**, *12*, p. 948.
14. Coe N. N. u.a., Tappi, 1959, **43**, *1*, p. 65.
15. Keer W. D., Hart J. S., Tappi, 1958, **42**, *3*, p. 254.
16. Gore W. L., *Statistical Methods for Chemical Experimentation.* Publishers, Inc., N. Y., 1952, p. 127.
17. Tacu A., *Metode statistice în zootehnie și medicină veterinară.* Ed. agrosilvică, Buc., 1968, p. 43.

DEZINCRUSTAREA STUFULUI PRIN PROCEDEUL SULFAT

Influența compoziției chimice a celulozei asupra proprietăților ei papetare

(Rezumat)

Se studiază influența compoziției chimice a celulozei (conținutul de α- și γ-celuloză și lignină) asupra proprietăților ei papetare (lungimea de rupere, viteza de măcinare și numărul mediu de duble îndoituri).

Din materialul prezentat se desprind următoarele concluzii:

1. Compoziția chimică a celulozei influențează rezistența la tracțiune (lungimea de rupere) și viteza medie de măcinare: și anume, 46% din variațiile lungimii de rupere și 60% din cea a vitezei de măcinare sînt determinate de conținutul de α- și γ-celuloză. Creșterea conținutului de α-celuloză înrăutățește proprietățile papetare ale celulozei, în timp ce γ-celuloza are o acțiune contrară și mai pronunțată.

2. Pe baza datelor experimentale s-au stabilit ecuații de regresie care permit calcularea lungimii de rupere și a vitezei de măcinare a celulozei în funcție de conținutul de α- și γ-celuloză, cu o precizie de 17% în primul caz și 24% în cel de al doilea caz.

3. Conținutul de lignină, în limitele studiate, nu influențează semnificativ proprietățile papetare ale celulozei.

4. Numărul mediu de duble îndoituri nu depinde de compoziția chimică a celulozei, ceea ce corespunde concepției actuale că acest indice este determinat de lungimea medie a fibrelor.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Dependența între lungimile de rupere ale celulozei, măsurate și calculate.
Fig. 2. — Dependența între vitezele de măcinare ale celulozei, măsurate și calculate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

У.Д.К. 676.1.062

СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ПРИ НАТРОННОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

А. В. БЕЙГЕЛЬМАН и Ю. Н. НЕПЕНИН

1. *Введение*

Детальное исследование сложных химических реакций методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выявило большую распространенность в химии свободно-радикальных и цепных реакционных механизмов. Концепция о возможности быстрого перемещения электронов по сложной молекуле позволяет объяснить с единой точки зрения многообразие химических превращений сложных молекул, обладающих системами сопряженных связей и атомами со сложными электронными оболочками [1] ... [3].

Вопросу изучения кинетики варки древесины методом ЭПР посвящено пока немного работ [4] ... [6].

Применение метода ЭПР для определения количества свободных радикалов в ходе химических реакций ограничивается чувствительностью метода, а также методологическими трудностями, связанными с приготовлением препаратов.

Современные радиоспектрометры, как правило, нельзя использовать для исследования влажных объектов, и приходится применять либо предварительную лиофилизацию либо замораживание препаратов. Эти приемы дают, однако, искаженную картину спектров ЭПР [7]. Прессование образцов также нельзя рекомендовать, так как всякое механическое воздействие ведет к разрыву связей и появлению свободных радикалов.

Задачей настоящей работы являлось изучение механизма свободно-радикальных реакций, происходящих в препаратах древесины, холоцеллюлозы и лигнина, нагреваемых в растворе едкого натра непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Опыты проводились на ЭПР-спектрометре, Института высокомолекулярных соединений. Чувствительность прибора примерно на два порядка выше существующих в настоящее время приборов, что позволяет регистрировать сигналы образцов, помещенных в водную среду.

Для проведения исследований из сосновой древесины имевшей воздушно-сухую влажность (около 10%), при помощи микротома изго-

товлялись микросрезы толщиной 15 мк. Холоцеллюлоза приготовлялась из проэкстрагированных ацетоном сосновых опилок, подвергавшихся ступенчатой обработке перуксусной кислотой в водно-спиртовой среде [8]. Холоцеллюлоза имела выход 64,5% ст веса опилок и содержала 1% лигнина.

Исследования проводились также с близким к природному лигнином Бьёркмана [9].

Взвешенные образцы (0,01 г в пересчете на абсолютно сухой вес) помещались в резонатор прибора. Герметичность резонатора достигалась путем применения специального высокотемпературного клея, состоящего из эпоксидной смолы, смешанной в определенных пропорциях с малейновым ангидридом и кварцевой пудрой [10].

Во всех опытах для варки применялась щелочь, концентрацией 40 г/л NaOH. Жидкостный модуль поддерживался равным 10: 1. Нагревание резонатора, содержащего исследуемый образец, до температуры варки 180°C осуществлялось пропуском через специальные каналы резонатора нагреваемого в термостате глицерина. Контроль за температурой жидкости в резонаторе осуществлялся при помощи термопары.

Были проведены опыты оценки количества свободных радикалов в варочных щелоках по ходу варки древесины сосны, имевшей воздушно-сухую влажность (около 10%). Варки велись в течение 5 час в стальных автоклавах емкостью 0,5 л при гидромодуле 10:1 при температуре 170°C, с варочным щелоком концентрацией 40 г/л NaOH в течение 5 часов. Через каждый час один из автоклавов извлекался из бани и охлаждался водой. Отбираемый щелок просасывали в резонатор спектрометра и регистрировали количество стабильных свободных радикалов.

В каждом случае концентрация свободных радикалов измерялась по величине площади, с которой подавались ЭПР-сигналы. Сигнал ЭПР записывали в виде второй производной линии поглощения. В качестве эталона сравнения применялся 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил.

2. *Обсуждение результатов*

Для исследования характера и концентрации свободных радикалов в воздушно-сухом веществе, в резонатор ЭПР-спектрометра помещались препараты древесины, холоцеллюлозы и лигнина Бьёркмана, и при температуре 20°C регистрировались электронно-спинные резонансные сигналы.

Все исследуемые препараты показали в спектрах ЭПР сигнал — — симметричный синглет с g-фактором $\approx$ 2,00.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, сигнал от древесины резче, чем от холоцеллюлозы. Наибольшая концентрация свободных радикалов была зарегистрирована в препарате лигнина Бьёркмана (рис. 2, табл. 1). Сигналы сравнивались в одних и тех же экспериментальных условиях.

Очевидно трехмерные жесткие структуры лигнина хуже противостоят механическому воздействию.

В опытах нагревания препаратов древесины, холоцеллюлозы и лигнина Бьёркама в резонаторе ЭПР спектрометра наблюдалось явление резкого уменьшения сигнала после заполнения резонатора щелочью.

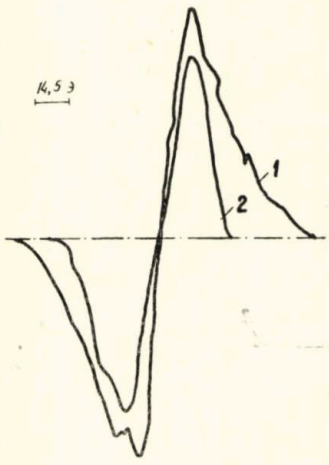


Рис. 1. — Электронный спинный резонансный сигнал воздушно-сухих препаратов: *1* **— древесины,** *2* **— холоцеллюлозы.**

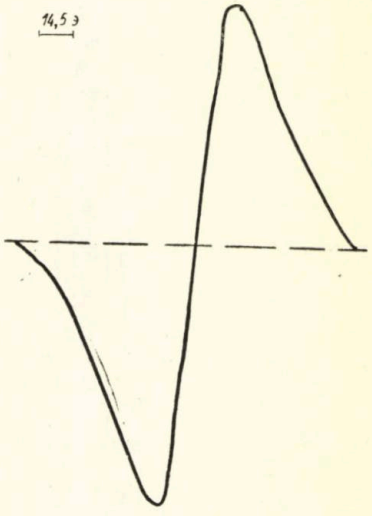


Рис. 2. — Электронный спинный резонансный сигнал воздушно-сухого препарата лигнина Бьёркмана.

Таблица 1

Концентрация свободных радикалов в сухих исходных препаратах

Образцы	Концентрация свободных радикалов на 1 г
Древесина	3.10^{15}
Холоцеллюлоза	5.10^{14}
Лигнин Бъёркмана	9.10^{15}

При нагревании резонатора от 20° до 100° С количество свободных радикалов было очень мало, а в некоторых опытах сигналы отсутствовали. Это в какой-то степени подтверждает гипотезу, что роль химикатов при варке заключается в поглощении свободных радикалов [5].

Как видно из рис. 3, при нагревании резонатора со щелочью с препаратом древесины от 100° до 180° С наблюдалось интенсивное нарастание сигналов электронного спинного резонанса, которые достигали максимального значения при достижении температуры реакции, а затем падали почти линейно по мере выдержки образца при этой температуре. Полученую кривую изменения концентрации свободных радикалов в

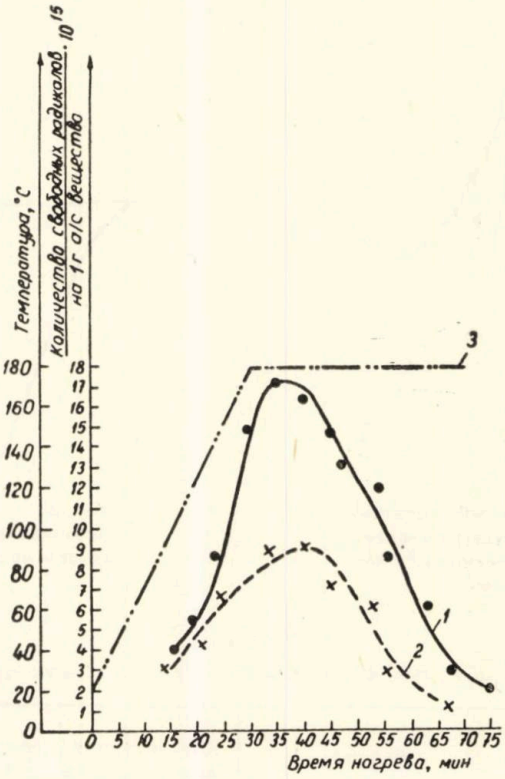


Рис. 3. — Изменение количества свободных радикалов в образцах, нагреваемых со щелочью в резонаторе ЭПР-спектрометра: *1* — количество свободных радикалов в препарате древесины, *2* — количество свободных радикалов в препарате холоцеллюлозы, *3* — температура.

процессе варки препарата древесины можно сравнить с кинетическими кривыми химических реакций при натронной варке [11]. Характер изменения концентрации свободных радикалов, образующихся при нагревании препарата холоцеллюлозы со щелочью в резонаторе спек-

трометра (рис. 3) примерно сходен с наблюдаемым нами при варке древесины. Концентрация свободных радикалов, образующихся в холоцеллюлозе, сохраняется на протяжении всего опыта меньшем, тем в древесине. На протяжении всего опыта как с препаратом древесины, так и с препаратом холоцеллюлозы наблюдались сигналы в виде одной линии, близкие к g-величине свободного спина. Очевидно, при варке древесины лигнин и углеводы разлагаются с образованием центров свободных радикалов, причем комбинирование их происходит по трем направлениям: лигнин — лигнин, углевод — углеводы, лигнин — углеводы.

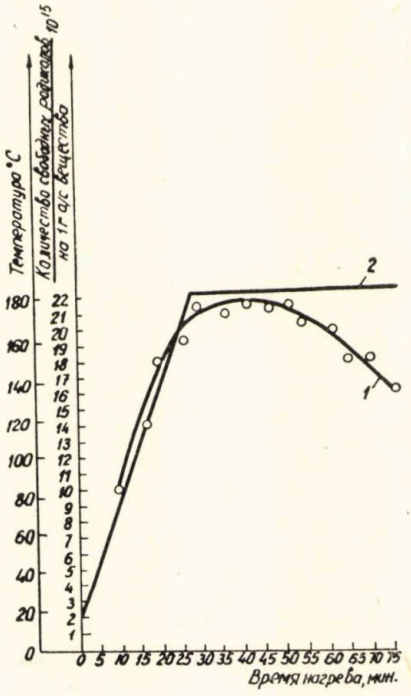


Рис. 4. — Изменение количества свободных радикалов в препарате лигнина Бьёркмана, нагреваемого со щелочью в резонаторе ЭПР-спектрометра: *1* — количество свободных радикалов в препарате лигнина Бьёркмана, *2* — температура.

Можно согласиться с предположением [5], что при варке древесины скорее образуются макрорадикалы или центры свободных радикалов с расширенной делокализацией неспаренных электронов, чем свободные радикалы определенной структуры.

При работе на ЭПР-спектрометре в опытах с препаратом лигнина Бьёркмана на протяжении всего опыта наблюдались сигналы в виде одной узкой линии, близкие к g-величине свободного спина.

Из рис. 4 видно, что при нагревании резонатора со щелочью с препаратом лигнина Бьёркмана от 100° до 180°С наблюдалось плавное нарастание сигналов электронного спинного резонанса, который достигал максимального значения при температуре реакции, а затем медлено уменьшался по мере выдержки при этой температуре.

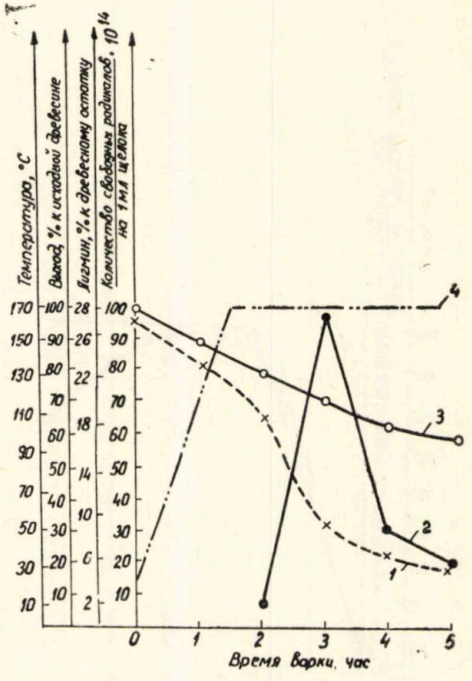


Рис. 5. — Изменение количества свободных радикалов в щелоках в процессе натронной варки древесины: *1* — лигнин в древесином остатке, *2* — количество свободных радикалов в щелоках, *3* — выход древесного остатка, *4* — температура.

Опыты указывают, что происходит два независимых явления, а именно увеличение образования стабильных радикалов в процессе варки и уменьшение их стабилизирующей способности, что, возможно, связано о ослаблением молекулярных связей и внутри молекулярной перегрупировкой деградированного лигнина. Лигнинные препараты превращаются в их щелочные соли в процессе варки, вследствие чего

содержание радикалов повышается. Это наблюдение приводит к гипотезе, что лигнин содержит очень малое количество парамагнетических радикалов феноксила и большое число групировок хинона [12].

Для более полного представления о процессах, протекающих при натронной варке древесины, были измерены абсолютные концентрации стабильных свободных радикалов в щелоках, отбираемых по ходу варки. Рис. 5 показывает, что найбольшая концентрация свободных радикалов наблюдается в варочном щелоке, отобранном после трех часов варки. К этому времени завершается наиболее интенсивный период реакции делигнификации. В течение последних часов варки, когда наблюдается процесс относительного торможения растворения вещества древесины, концентрация свободных радикалов в щелоках падает почти линейно.

Полученные данные подтверждают, что в основе реакции делигнификации лежит свободно-радикальный механизм.

3. *Выводы*

1. При натронной варке древесины лигнин и углеводы разлагаются с образованием центров свободных радикалов.

2. Концентрация свободных радикалов при варке препаратов холоцеллюлозы и древесины интенсивно возрастает при повышении температуры от 100° до 180°С, достигая максимального значения при температуре реакции, и уменьшается почти линейно по мере выдержки при этой температуре. Концентрация свободных радикалов, образущюихся в холоцеллюлозе, сохраняется на протяжении всего опыта меньшей, чем в древесине.

3. Полученные кривые изменения концентрации свободных радикалов, образующихся в процессе варки древесины, напоминают по форме кинетические кривые химических реакций, происходящих при натронной варке.

4. Концентрациия свободных радикалов при варке лигнина Бьёркмана плавно возрастает при повышении температуры от 100° до 180°С, достигая максимального значения при температуре реакции, и медленно уменьшается по мере выдержки при этой температуре.

5. Изменение концентрации стабильных свободных радикалов в варочном щелоке во время варки подтверждает, что в основе реакции делигнификации древесины лежит свободно-радикальный механизм.

Поступила 1 II 1970 г.

Ленинградская орд. Ленина лесотехническая Академия им. С. М. Кирова, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд Д. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г., *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии.* Изд. Сибирского отделения АН СССР, г. Новосибирск, 1962, стр. 138.

2. Kratzl K., Cell. Chem. a.Technol., 1967, **1**, pp 379—411..
3. Kleinert T. N., Tappi, 1967, **50**, *3*, pp. 120—122.
4. Kleinert T. N., Tappi, 1966, **49**, *1*, p. 53.
5. Kleinert T. N., Tappi, 1966, **49**, *3*, pp. 126—130.
6. Kleinert T. N., Morton R. F., Nature, 1962, **196**, *4852*, pp. 334—336.
7. Ванин А. Ф., Четвериков А. Г., Блюменфельд Л. А., Биофизика, 1968, **XIII** *1*.
8. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.А., Аким Э.Л., Косая Н.Я., Емельянова И. Е., *Практические работы по химии древесины и целлюлозы.* Изд. Лесная промышленность, М., 1965, стр. 157.
9. Никитин Н. И., *Химия древесины.* Изд. АН СССР, М.-Л., стр. 162.
10. Кардашов Д. А., *Синтетические клеи.* Изд. Химия, М., 1965, стр. 10.
11. Непенин Ю. Н., *Технология целлюлозы.* Т. **II**, Гослесбумиздат, М., 1963, стр. 47—60
12. Steelink C., Reld T., Tollin G., J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**, *24*, pp. 40—48

MECANISMUL RADICALILOR LIBERI ÎN REACȚIA DE DELIGNIFACARE PRIN FIERBEREA NATRON A LEMNULUI

(Rezumat)

Se studiază procesul de dezincrustare natron a lemnului de molid, holocelulozei și lignineiBjörkman, cu ajutorul metodei de rezonanță paramagnetică electronică (RES).

Dezincrustările au fost efectuate în rezonatorul aparatului RES utilizînd soluții de NaOH cu concentrația de 40 g/l în cantități corespunzătoare unui hidromodul egal cu 10.

Din rezultatele prezentate reies următoarele concluzii:

1. În fierberea natron a lemnului, lignina și hidrații de carbon se descompun cu formarea radicalilor liberi. Rolul chimicalelor constă în absorbția radicalilor liberi.

2. Concentrația radicalilor liberi prin fierberea preparatelor de holoceluloză și lemn, crește intens la ridicarea temperaturii de la 100° la 180° C, atingînd un maximum la temperatura de reacție, după care scade aproape liniar pe măsura menținerii la această temperatură. Concentrația radicalilor liberi care se formează în holoceluloză este mai mică decît în lemn.

3. Curbele variației concentrației radicalilor liberi în funcție de durata fierberii au aceeași formă ca și curbele cinetice cunoscute în dezincrustarea natron.

4. Concentrația radicalilor liberi prin fierberea ligninei Björkman crește cu mărirea temperaturii de la 100° la 180°C, atinge un maximum la temperatura de reacție și apoi scade încet pe măsura menținerii la această temperatură.

5. Variația concentrației radicalilor stabili în leșia neagră în timpul dezincrustării lemnului confirmă ipoteza că reacția de delignificare se realizează prin mecanismul radicalilor liberi

Explicația figurilor

Fig. 1. — Semnalul rezonanței electronice de spin la preparatele uscate în aer: *1* — lemn, *2* — holoceluloză.

Fig. 2. — Semnalul rezonanței electronice de spin la preparatele de lignină Björkman uscată în aer.

Fig. 3. — Variația cantității de radicali liberi în probele încălzite cu soluție de NaOH în rezonatorul spectrometrului RES: *1* — cantitatea de radicali liberi în preparatul de lemn, *2* — cantitatea de radicali liberi în preparatul de holoceluloză, *3* — temperatura.

Fig. 4. — Variația cantității de radicali liberi în preparatul de lignină Björkman încălzită cu soluție de NaOH în rezonatorul spectrometrului RES: *1* — cantitatea de radicali liberi, *2* — temperatura.

Fig. 5. — Variația cantității de radicali liberi în procesul de fierbere natron a lemnului: *1* — lignină în reziduul lemnos, *2* — cantitatea de radicali liberi în leșie, *3* — randamentul în reziduul lemnos, *4* — temperatura.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 676 ; 620.21

PROBLEME MODERNER STOFFAUFBEREITUNGSANLAGEN IN DER PAPIERINDUSTRIE[1])

VON

F. WULTSCH

Der Ausbau und die Modernisierung der Betriebe wurde durch die Krisensituation, in der sich die europäischen Papierfabriksunternehmungen in den Jahren ab 1930 befanden, wie auch durch den unseligen zweiten Weltkrieg und seine Folgen weitestgehend beeinträchtigt und war nahezu zum Stillstand gekommen. Eine grosszügige Investitionstätigkeit musste zunächst wegen der allgemeinen wirtschaftlichen Not, der durch den Krieg bewirkten grossen Zerstörungen und das herrschende Elend unterbleiben. Erst nach 1947 konnte, angeregt durch die finanzielle Hilfe des Marshall-Planes, durch den allgemeinen Wiederaufstieg und die Gesundung der Wirtschaft, die einen in der ganzen Welt steigenden Bedarf an Papier, Karton und Pappe bewirkten, eine lebhafte Investitionstätigkeit auch in der Papierindustrie wieder einsetzen.

Der zunehmende Mangel an Arbeitskräften, die steigenden Löhne und die damit verbundene Erhöhung der Gestehungskosten waren dafür massgebend, beim Bau der Werke das Hauptgewicht auf die Steigerung der Produktivität durch Aufstellung grosser und leistungsfähiger Papier- und Kartonmaschinen zu legen. Gleichzeitig brachte aber auch der höhere Lebensstandard eine Vermehrung der Ansprüche an die Qualität der Erzeugnisse dieser Industrie mit sich. Das führte dazu, dass die Verarbeitungsbetriebe, wie Druckereien, Papierstreichwerke, Kartonnagenfabriken mit ihren Qualitätsansprüchen gleichzeitig die Anforderungen an die Beschaffenheit der Roh- und Halbstoffe erhöhten, ebenso aber verlangte auch die zunehmende Arbeitsgeschwindigkeit der Verarbeitungs- und Druckereimaschinen besondere Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit, Bedruckbarkeit und Oberflächenbeschaffenheit von Papier und Karton, denen der Papierhersteller Rechnung zu tragen hatte.

Alle diese Momente und nicht zuletzt auch der herrschende Trend zur Verarbeitung von Altpapier, Papierabfällen und Ausschuss gaben neue Impulse zur Entwicklung von Verfahren, die vornehmlich die Vorgänge der Stoffmahlung und der Stoffaufbereitung betrafen. Desgleichen hat der Einsatz von Hochausbeute- und Halbzellstoffen nicht nur neue Verwendungsbereiche erschlossen, sondern auch eine spezifische Stoffbehandlung erforderlich gemacht.

In Zusammenhang mit der Erwähnung der Einjahrespflanzen sei daran gedacht, dass unter diesen sehr verschiedenartige Gattungen wie Stroh, Flachs, Schilf, Bambus, Jute, Bagasse, Hanf, Ginster, Alfagras, usw. in immer höherem Masse zur Verwendung kamen, die mit Rücksicht auf eine rationelle Verarbeitung als Ersatz für die ihrer höheren Festigkeit wegen bis dahin bevorzugten Nadelholz-Zellstoffe eine Vielfalt an vorbereitender Behandlung notwendig machten.

---

[1]) Berichte über Forschungs- und Untersuchungsergebnisse des Verfassers an der Technischen Hochschule Graz in der Zeit von 1947 bis 1968.

Damit sind die Motive klar, die dem Verfasser Anlass geboten haben, mit dem Eintritt der nach dem Krieg einsetzenden Entwicklung die Probleme der Mahlung und Stoffaufbereitung für sich und seinen Arbeitskreis zum speziellen Gebiet seiner Forschungstätigkeit zu machen und diese auch bis heute noch fortzusetzen.

Diese Forschungsarbeiten hatten nicht allein den Zweck, die Theorie der Mahlung auf neuentwickelte Maschinen und Verfahren zu übertragen, vielmehr auch den Unternehmungen und Betrieben der Papier- und Kartonindustrie, aber auch der Maschinenindustrie die sich mit der Herstellung neuer Mahlungsgeräte befasste, Erkenntnisse und Hinweise für die Praxis zu geben.

Im Nachfolgenden wird ein kurzer und zusammenfassender Überblick über die durchgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben, wobei die dabei gewonnenen markanten Erkenntnisse in entsprechender Reihenfolge angeführt werden.

Zunächst musste vor Inangriffnahme der Untersuchungen und des Studiums neuer Aufbereitungs- und Mahlungsmethoden einmal ein Überblick über die bisher angewandten und bewährten Verfahren und über die verschiedenen, für Mahlgeräte bis dahin erteilten Patente gewonnen werden.

Dabei wurden auch seltener verwendete Typen von Holländern, wie z.B. Umpherston-Holländer, Turm-Holländer, Sciennes-Holländer, Thorsen-Hery, Miller-Doppelholländer einer kritischen Betrachtung unterzogen und auf ihre Vor- und Nachteile geprüft.

In der weiteren Folge wurde der Mahlungseffekt ohne Holländer und die Vorbereitung des Stoffes vor Eintritt in die Mahlaggregate untersuch.

Zur Beobachtung der bei der Stoffauflösung auftretenden Vorgänge und die dabei bewirkten Einflüsse auf den Stoffcharakter bediente man sich eines typischen Vertreters der dafür in Betracht kommenden Geräte, des Hydrapulpers, dessen konstruktive Ausführung und Arbeitsweise als bekannt vorausgesetzt werden darf. Das wichtigste Resultat war die Erkenntnis der Vorteile, welche die Trennung des Auflösungsvorganges von jenem der eigentlichen Stoffmahlung im Gegensatz zur Holländermahlung bietet. Auf die zweite Phase der Stoffaufbereitung, die Mahlung, übergehend, wurde die Entwicklung der Refiner verfolgt und der Fritz-Refiner, als ein Vorläufer der späteren Kegelrefiner, der als erste Maschine mit kontinuierlicher Arbeitsweise mit einer Anzahl von Messerscheiben ausgestattet war, einer eingehenden Kritik unterzogen. Anschliessend daran wurden die damals neuentwickelten Mahlungsmethoden in der Papierindustrie an Hand von Schaltbildern dargestellt [1].

Die Ergebnisse weiterer Studien über diese auf alten Erkenntnissen beruhenden, nun neuerdings auf dem Markst angebotenen Stoff- und Mahlaufbereitungsanlagen bildete den Inhalt eines vom Verfasser gehaltenen Vortrages [2].

In weiterer Folge gab die Aufstellung einer modernen Stoffaufbereitungsanlage in der Papierfabrik Arland, Graz, für die Herstellung mittelfeiner bis hochfeiner Papierqualitäten Anlass, die Vorteile des neuen Systems gegenüber dem früheren Holländerbetrieb festzustellen und ein Konzept für die optimale Betriebsweise auszuarbeiten. Es wurde für die Pulper-Arbeit die Zweckmässigkeit konstruktiver Details überprüft und die dabei

erreichbare höchste Wirtschaftlichkeit hinsichtlich Stoffdichte, Energieaufwand, Stoffcharakter, etc. ermittelt. Für die Arbeitsweise der Refiner wurden grundsätzliche Erkenntnisse in Bezug auf Bauart, Wirkung von Messerbeschaffenheit und Umdrehungszahl auf defibrillierende bzw. schneidende Arbeitsweise und die Zusammenhänge zwischen Stoffdichte, Beaufschlagung, Eintritts- und Mahldruck und die erzielbaren Festigkeitswerte, Mahlgradsteigerung und Faserkrüzung [3].

In einem auf Grund einer beim Verfasser eingereichten Dissertation gehaltenen Vortrag wurde zum ersten Male klargestellt, dass zur Erzielung höchster Qualität und für die Ausnützung der typischen Eigenschaft der einzelnen Faserrohstoffe die *selektive* und *fraktionierende* Behandlung des Fasermaterials in mehreren Stoffsträngen erforderlich ist. Es ist ökonomisch, die Stoffe in Stoffauflösern mit hohem Entstippungseffekt einzusetzen und solche Pulper noch durch Entstippungsmaschinen, wie Supratonmaschinen aber auch Faserstoffmühlen und Strekkerfeiner zu ergänzen, die einen hohen Defibrierungseffekt haben und daher auch Stoffe mit höherem Stippengehalt wirkungsvoll bearbeiten können [4].

Nachdem in den vorhergehenden Arbeiten der Einfluss der verschiedenen Typen von Pulpern, Entstippern, Refinern sowie deren Bauart bezüglich Messerbreite, Stoffkonsistenz, usw. geprüft worden war, wurde nun versucht festzustellen, inwieweit eine Verbesserung der Blattfestigkeit und anderer Papiereigenschaften durch Zusatz von Mannogalaktanen erzielt werden kann, um so gleichzeitig eine Entlastung der Mahlanlage zu erreichen.

Es ergab sich, dass mit einem Zusatz von Pflanzenschleim vor der Mahlung eine Steigerung sowohl im Bereich der mechanischen Festigkeitswerte, als auch der Mahlgradentwicklung zu erzielen ist. Auch die Wiederholung der Versuche unter halbbetrieblichen Bedingungen erbrachte im wesentlichen eine Bestätigung der im Labor gewonnenen Resultate [5].

Der durch die bisherigen Arbeiten vorgezeichnete Weg leitete von selbst zur Untersuchung einer von der Holländertechnik her an und für sich bekannten Tatsache, des Einflusses der Quellung der Faserstoffe auf die Mahlergebnisse, die aber bisher einer bestimmten Methodik entbehrte. An Hand von vier Zellstoffen verschiedenen Aufschlussgrades, gebleicht und ungebleicht, wurde festgestellt, dass eine der Mahlung vorangehende Quellung eine die Mahlgradentwicklung und die Festigkeit bis zu 15% steigernde Wirkung ausübt, sodass eine *Vorquellung* des Stoffes in der im allgemeinen erforderlichen Dauer von 4 Stunden zu empfehlen ist [6].

Bei allen bisher durchgeführten Prüfungen hatte sich ergeben, dass Vergleiche bezüglich der verschiedenen Wirkung der einzelnen Refiner-Typen, ebensowie des Einflusses der sonstigen Faktoren mit den normalerweise angewandten Standard-, Labor-, und Messmethoden sehr schwer anzustellen sind. Es war vielmehr notwending, eine Methode zur Überprüfung der Mahlungsmaschinen mit Hilfe eines zu diesem Zweck besonders geeigneten Gerätes zu entwickeln. Als ein solches bot sich der von Escher-Wyss konstruierte Kleinrefiner R 1 an, mit dem es möglich war, eine weitgehen-

de Annäherung an betriebliche Verhältnisse und damit echte Vergleichswerte mit den gängigen Grossrefinertypen zu erzielen. Die Versuche mit diesem Gerät führten auch zur Beobachtung des interessanten Phänomens der Beziehungen zwischen Lautstärke des Mahlgeräusches und dem Fortschritt des Mahlungsvorganges bzw. dem jeweiligen Stoffzustand [7].

Die logische Fortsetzung der Arbeiten bildete die Untersuchung des Einflusses, den der Zusatz von Laubholzzellstoffen auf die Qualität der verschiedenen Papiersorten nimmt. Es war dabei festzustellen, mit welchem Mahlungssystem der meiste Erfolg gewährleistet ist. Es ergab sich, dass die *getrennte Mahlung* der Laubholz- und Nadelholzzellstoffe einer Mischmahlung der beiden Stoffarten vorzuziehen ist.

Die selektive und fraktionierte Stoffbehandlung vermag bei der Mehrzahl der Papiersorten, für die eine kombinierte Stoffzusammensetzung in Betracht kommt, die Eigenschaften, welche durch die Zugabe von Laubholzzellstoff besonders hervorgehoben werden sollen, also Volumen, Saugfähigkeit, Glätte und andere Bedruckbarkeitsmerkmale deutlich zu verbessern [8].

In einer gesonderten Arbeit wurden die Mahleigenschaften von gequollenen Zellstoffen verschiedener Provenienz überprüft. Dabei wurden u.a. sehr interessante Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Quellungsdauer auf die Festigkeit erzielt.

Die auch auf kontinuierliche Mahlungssysteme ausgedehnten Untersuchungen bestätigten das Bestehen einer Verbindung zwischen *Quellung* und bestimmten *chemischen Faktoren* und wiesen die Beziehungen zwischen Quellung und dem Festigkeits- und Mahlgradverlauf nach. Die festigkeitssteigernde Wirkung der Vorquellung eines Stoffes von mehr als 3,5% Dichte kann bis 15% betragen [9].

Die Weiterführung der Versuche mit verschiedenen Laubholzzellstoffen wie z.B. Birke, Erle, Buche, unter Anwendung von kontinuierlicher und diskontinuierlicher Mahlung war u.a. auf die Wirkung differenzierter Mahlungsbedingungen und deren Anpassung an die besonderen Stoffcharakteristika hinsichtlich Verbesserung der Entwässerbarkeit bzw. Steigerung der Papiermaschinengeschwindigkeit und Verringerung des spezifischen Arbeitsaufwandes in kwh/kg gerichtet [10].

Nach Prüfung der *getrennten* und *gemischten* Mahlung von Laubholz- und Fichtenholzzellstoffen stellte sich von selbst die Frage, wie Zellstoffe von Einjahrespflanzen, z.B. aus Stroh, zu behandeln sind und welche Ergebnisse in diesem Falle die getrennte und gemischte Mahlung erbringt.

Auch hier erwies sich die Annahme, dass die getrennte und spezifische Behandlung der verschiedenen Faserkomponenten zu besseren Ergebnissen führt als die gemeinsame Mahlung als richtig. Dabei hängt die Art der Mahlbehandlung natürlich vom Verwendungszweck ab, für den das Endprodukt gedacht ist. In Kombination mit ungemahlenem Fichtenzellstoff lässt sich der Anteil an Strohzellstoff ohne Festigkeitsverlust so weit steigern, als es zur Erzielung der davon erwarteten Papierbeschaffenheit erforderlich ist [11].

Anlässlich der Installation einer neuen Mahlanlage war zu klären, ob der Betrieb auf *kontinuierliche* oder *Zykliermahlung* eingestellt werden sollte. Dazu war der Einfluss der Durchsatzmenge auf die Stoffcharakteristika bei einem oder mehreren Refinerdurchgängen, ebenso wie jener der Variation des Mahldruckes zu untersuchen. Im Ergebnis erwies die Zykliermahlung ihre eindeutige Überlegenheit in Bezug auf die Werte der Reisslänge, des Berstdruckes und der Doppelfalzzahl, während gleichzeitig kein erheblicher Abfall der Einreissfestigkeit zu beobachten war. Diese zunächst im Labor ermittelte Tatsache bestätigten auch die angestellten betrieblichen Grossversuche [12].

Ein wichtiges Resultat aus den vorausgehenden Arbeiten war die Erkenntnis der Notwendigkeit, auch den Problemen der *Regelung* und *Steuerung* der einzelnen Aggregate in einer modernen Stoffaufbereitungsan lage näherzutreten. Die Ergebnisse dieser Studien sind in einer Anzahl von Tabellen, Schaltbildern, usw. zusammengefasst [13].

Die bisher angeführten Arbeiten bezogen sich im wesentlichen auf die in der Praxis anzuwendende Prüftechnik. Nunmehr handelte es sich aber darum, den gewonnenen Erkenntnissen auch die theoretischen Zusammenhänge aus dem Blickfeld der *Verfahrenstechnik* zuzuordnen.

Aus der Definition der den Mahlungsvorgang bestimmenden Grundoperationen wurden auch für die Praxis verwertbar verfahrenstechnische Richtlinien für die Stoffmahlung abgeleitet und weitere Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt. Schliesslich wurde auch noch die allerdings keinen echten Mahlvorgang darstellende Behandlung zur Aufbereitung *synthetischer Fasern* einer Betrachtung unterzogen [14].

Im Laufe der Jahre war es besonders in der Praxis der Betriebe aufgefallen, dass bei ein und derselben Refiner-Type und Verwendung gleicher Faserstoffe mit einer neuen Garnierung des Kegels und des Stators stark abweichende Mahlresultate auftraten, sodass sich eine Korrektur der in den einzelnen Betrieben, mit verschiedenen Mahlgeräten gewonnenen Erkenntnisse als notwendig erwies. Bei den auf Grund dieser Beobachtung angestellten Untersuchungen lag die Vermutung nahe, dass der *Messerqualität* ein erheblicher Einfluss zuzuschreiben sein musste. Von dieser Erwägung war eine Studie an Maschinen im praktischen Betrieb angeregt, deren Ergebnisse die erwähnte Annahme nicht nur bestätigten, sondern bei weitem übertrafen. Es stellte sich heraus, dass nicht nur die Formgebung der Bemesserung, sondern auch andere Komponenten, wie *Messerhärte, Gefügestruktur* und *Benetzbarkeit* des Materials, d.h. dessen Affinität zum Wasser an dem Ausfall des gemahlenen Stoffes hervorragend beteiligt sind. Obgleich die Forschungen in dieser Richtung weiter betrieben werden, kann schon jetzt darüber gesagt werden, dass ohne genaue Kenntnis dieser Zusammenhänge die Planung und optimale Auslegung einer Mahlanlage nicht möglich ist, soferne man von einer derartigen Einrichtung den höchsten erreichbaren Effekt erwartet [15].

Auf die bereits besprochenen Versuche über den Einfluss der Quellung folgte auch die thoretische Erfassung des Wesens der Quellungskräfte und ihrer Ausnützung zur Unterstützung des Mahlungsvorganges.

Die durch die Quellung bewirkte Sprengung der Zellenwand der Cellulosefaser wird dazu benützt, um äussere Arbeit, die für die Zerkleinerungsoperationen angewandt werden muss, zu sparen. Ebenso übernimmt die Quellungsenergie einen Teil der für die Defibrillierung aufzuwendenden Arbeit [16].

Neben der Untersuchung der Einwirkung der Quellung auf das Mahlverhalten des Stoffes verdienen auch die in der Phase der Auflösung, d.h. vor Übergabe an das Mahlungsaggregat eintretenden Modifikationen des Stoffcharakters Aufmerksamkeit, auf welche gleichfalls die Quellung massgeblichen Einfluss ausübt. Der Forderung, den Stoff in stippenfreiem Zustande der Mahlung zuzuführen, wird am besten mit zwei- bis dreimaligem Durchgang durch einen eigenen *Entstipper*, der nur eine leicht fibrillierende, keinesfalls aber faserkürzende Wirkung besitzen darf, entsprochen, wobei die einstündige Vorquellung vor der Entstippung auch in diesem Falle einen nachweisbaren Vorteil bietet. Ein auf diese Weise vorbehandelter Stoff erreicht schon bei niedrigeren Mahlgraden die vorgegebenen Festigkeitswerte, erbringt eine Energie-Ersparnis durch Abkürzung der Mahlarbeit und weist eine bessere Entwässerbarkeit auf [17].

In einer vom Verfasser inspirierten Dissertation des Herrn Rudolf Schmut wird über die Zusammenhänge von Mahlung mit *Faserlängenverteilung* und Faser-zu-Faser-Bindung und deren Einfluss auf die *Blattfestigkeit* berichtet [18].

Eine weitere Arbeit befasst sich mit den zusammengefassten Einflüssen aller für die Beschaffenheit des Papiers massgebenden Komponenten, d.h. der Faserart, der Stoffauflösung und Mahlung, sowie der Ausarbeitung auf der Papiermaschine auf die *Bedruckbarkeit* [19].

Schliesslich sind noch zwei weitere vom Verfasser angeregte Dissertationen anzuführen, deren eine kritische Vergleiche zwischen Betriebsweise und erzielten Ergebnissen mit kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitenden Stoffaufbereitungsmaschinen behandelt [20], während die andere die Mahleigenschaften der Fasern vom Gesichtspunkt des *morphologischen* Aufbaues und der chemischen Zusammensetzung her erforscht und daraus den Schluss auf die richtige Auswahl des jeweils am besten geeigneten Mahlgerätes ableitet [21].

Die Gewinnung praktischer Erkenntnisser war, wie erwähnt, vielfach nur im Wege halb- und vollbetrieblicher Untersuchungen möglich, für deren Durchführung zahlreiche Werke der Papier- und auch der Maschinenindustrie ihre Betriebsstätten zur Verfügung stellten. Für dieses Entgegenkommen gebührt den Firmen Arland A.G., Brigl & Bergmeister A. G., Waldhof, Doerries, Cellpa, Escher-Wyss, Hett, Strecker & Voith, vor allen deren leitenden Persönlichkeiten Dipl. Ing. v. Czerweny, Gen.

Dir. Dr. Dorn, Dir. Raab, Dir. Stoffl, Dir. Kurt, Dir. Schmidt Dr. Müller-Rid und vielen anderen besonderer Dank.

Gegenwärtig werden die Arbeiten auf dem Gebiet der Mahlung von Zellstoffen, die mit dem Flash-Dryer getrocknet wurden, fortgesetzt. Ausserdem laufen Untersuchungen über die alkalische Mahlung in kontinuierlichen Anlagen, die vor der Fertigstellung stehen. Es werden auch Stoffaufbereitungsanlagen auf ihre Eignung zur rationellen Verarbeitung von Schilf, Bambus und Jute geprüft.

Ein Teil der angeführten Arbeiten gelangte anlässlich von Tagungen der Zellcheming, der österreichischen Vereinigung der Papier-, Zellulose-, Holzstoff- und Pappenindustrie, des Akademischen Papieringenieurvereines Graz sowie bei Regionaltagungen in der ČSSR, in Lodź (Polen), usw. zum Vortrag.

Die Bedeutung der angeführten Untersuchungen liegt darin, dass auf Grund ihrer Ergebnisse schon vor Inangriffnahme von Investitionen bzw. im Stadium der Planung die Leistungsfähigkeit der Maschinen und die Bedingungen, unter denen sie den höchsten Effekt ergeben, ermittelt werden können. Damit war auch die Möglichkeit der Erstellung einer präzisen *Anlagenkalkulation* gegeben und man konnte den Werken für ihre Modernisierungspläne brauchbare Ratschläge erteilen. Gleichzeitig waren dadurch alle bei der Installierung neu zu errichtender Anlagen vorzusehenden zusätzlichen Einrichtungen hinsichtlich Leistung und Betriebsweise genau bestimmbar, sodass den Papier- und Kartonfabriken bei ihrer Projektierung die richtige Wahl der Maschinen und Systeme erleichtert wurde, mit denen der geringstmögliche Verschleiss der Maschinen und höchste Betriebssicherheit zu erreichen war.

Es gereicht dem Verfasser zur Ehre, den vorstehenden Bericht Herrn Professor Dr. Cristofor I. Simionescu widmen zu dürfen und ihm damit gleichzeitig seinen Dank für zahlreiche Anregungen und Gedanken auszusprechen, die durch die interessanten Diskussionen anlässlich der Tagung in Iaşi vermittelt wurden, mit den besten Wünschen für seine weitere Tätigkeit als Gelehrter und Forscher.

Eingegangen am 28.II 1970

Technische Hochschule, Graz, Österreich

LITERATURVERZEICHNIS

1. Wultsch F., *Neue Mahlungsmethoden in der Papierindustrie.* Österr. Papierzeitung, 1949, *19/20, 21/22, 23/24.*
2. Wultsch F., *Fortschritte bei der kontinuierlichen Mahlung.* Das Papier, 1950, *15/16.*
3. Wultsch F., Aflenzer F., *Vergleichende Untersuchungen an kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitenden Stoffaufbereitungs- und Stoffmahlungssystemen.* Schriften des Vereines der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure, Bd. **25**, Darmstadt, 1953.
4. Wultsch F., *Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Stoffaufbereitung.* Das Papier, 1955, *15/16.*

5. Wultsch F., Schubert K., *Einsatz und Wirkung von Mahlzusätzen unter besonderer Berücksichtigung der Pflanzenschleime vom Typus der Mannogalaktane.* Wochenblatt für Papierfabrikation, 1957, **85**, *23*, S. 902–912.
6. Wultsch F., Weissmann, *Einfluss der Quellung von Sulfitzellstoffen auf Mahlgrad und Festigkeitsentwicklung in kontinuierlich arbeitenden Stoffaufbereitungsanlagen.* Das Papier, Mai 1958.
7. Wultsch F., Flucher W., *Der Escher-Wyss-Kleinrefiner als Standard-Prüfgerät für moderne Stoffaufbereitungsanlagen.* Das Papier, 1958, *13/14*.
8. Wultsch F., *Verbesserung der Qualität verschiedener Papiersorten durch Zusatz von Laubholzzellstoffen.* Wochenblatt für Papierfabrikation, 1958, **86**, S. 1019.
9. Wultsch F., Weissmann, *Mahlungseigenschaften von gequollenen Zellstoffen*- Akad. Druck- und Verlagsanstalt Graz, 1959.
10. Wultsch F., *Mahlung von Laubholz-Zellstoff zur Herstellung verschiedener Papier. sorten.* Das Papier, 1959, *17/18*.
11. Wultsch F., *Probleme der Mahlung von Strohzellstoffen.* Das Papier, Juli 1960.
12. Wultsch F., *Die Trockenglättwerkwalzen und ihr Einfluss auf Qualität und Bedruckbarkeit des Papiers.* Österr. Papierzeitung, 1961, *6*.
13. Wultsch F., *Probleme der Stoffaufbereitung und Stoffmahlung in Papierfabriken.* Das Papier, Oktober 1961, S. 563–580.
14. Wultsch F., Schurz J., *Verfahrenstechnische Aspekte der Mahlung.* Das Papier. 1964, *12*.
15. Müller-Rid W., Wultsch F., Stark H., *Beziehungen zwischen Refiner-Garnierung und Mahleffekt.* Das Papier, 1965, **19**.
16. Wultsch F., Schurz J., *Quellungskräfte und ihre verfahrenstechnische Ausnützung.* Das Papier, 1967, *7*.
17. Wultsch F., *Einfluss der Entstippung mit und ohne Faserquellung auf das Mahlverhalten von getrocknetem Sulfatzellstoff hoher Festigkeit.* Wochenblatt für Papierfabrikation, 1968, **96**, *23/24*, S. 837–842.
18. Wultsch F., Schmut R., *Mahlung, Faserhaftung und Blattfestigkeit,* Tappi, 1961, *44*, *1*, pp. 38–42; A.B.I.P.C., **31**, p. 1186; C.A., **55**, p. 8852.
19. Wultsch F., *Wirkung von Faserbeschaffenheit, Mahlung und Maschinen-Tätigkeit auf die Bedruckbarkeit von Papier.* Österr. Graph. Gewerbe, 1961, *5*, S. 127–128; Ibid., 1961, *6*, S. 159–61; Printing Abstr., 1961, **16**, p. 594.
20. Vogel H., *Kritische Betrachtungen über den Einsatz von kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitenden Stoffaufbereitungsmaschinen.* Dissertation, 17. XII 1955.
21. Rinderknecht P., *Erforschung der Zusammenhänge des morphologischen Aufbaues und der chemischen Zusammensetzung der Fasern und ihrer Mahleigenschaften unter Berücksichtigung des Aufbaues der Maschine.* Dissertation, 24. VI 1961.

PROBLEME REFERITOARE LA DISPOZITIVELE MODERNE DE PREGĂTIRE A MATERIEI PRIME ÎN INDUSTRIA HÎRTIEI

(Rezumat)

Se face o trecere în revistă a studiilor și cercetărilor autorului efectuate la Institutul politehnic din Graz (Austria), în perioada 1947–1968.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 678.76 ; 547.494

SUR LES RÉACTIONS DES POLYMÈR S VINYLIQUES CONTENANT DES GROUPEMENTS AMIN)UES AVEC DES COMPOSÉS ORGANIQUES DU S(FRE

NOTE I

LA RÉACTION ENTRE LA POLY(VINYLAMINE) ET LE SULFURE DE CARBONE

PAR

ADRIAN CARPOV, STELIANA MAXIM, OANA PETREUŞ et M. DIMA

1. Introduction

On connaît depuis longtemps [4] qu'à la suite de la réaction des amines primaires ou secondaires avec le sulfure de carbone en présence des hydroxides alcalins, on obtient les sels des acides dithiocarbamiques. La réaction a été étudiée et largement employée [2], [3].

Dans notre travail nous nous sommes proposé de réaliser cette synthèse en utilisant une amine primaire macromoléculaire, à savoir la poly(vinylamine).

O k a w a r a et les collaborateurs [4] ont obtenu des polymères contenant des groupements dithiocarbamiques qui se sont avérés photosensibles, par la substitution du chlore du poly(*p*-chlore-méthylestyrène) et du poly(chloreacétate de vinyle) avec le diéthyledithiocarbamate de sodium ; les mêmes auteurs ont introduit des groupements dithiocarbamiques dans le poly(chlorure de vinyle) [5]. Récemment T. N a k a i et les collaborateurs [6] ont synthétisé par la pyrolyse de l'éthylène bis (N.N.-dialkyldithiocarbamate) le monomère S-vinyl-N.N-dialkyldithiocarbamate. S a u e r [7] avait déjà obtenu un monomère analogue du dialkylamine de sulfure de carbone et de l'acétylène, les polymères qui ont résulté étant photosensibles. On a également étudié certains polymères coordinatifs, par exemple ceux à base de pipérazine-bis-dithiocarbamate de cuivre [8].

On peut observer, donc, que la voie de synthèse choisie par nous n'a pas encore été etudiée.

Quant aux polymères aux noyaux thionpyrimidiniques, la littérature ne signale aucune tentative de synthèse. On ne connaît d'ailleurs que peu de polymères auy noyaux pyrimidiniques. O v e r b e r g e r et K o g o n [9] ont réalisé la synthèse et la polymérisation de certains monomères vinyle-pyrimidiniques. S t r u l et Z u g r ă v e s c u [10] synthétisent les poly(4-hydroxy-6-(*p*-phénylène)pyrimidines) par des réactions de polycondensation.

Nous nous proposons de même d'élargir et d'approfondir les recherches préliminaires que nous présentons ci-dessous.

2. Matériaux et méthodes

La poly(vinylamine) a été synthétisée indirectement de la poly(vinylphtalimide) suivant les méthodes de Reynolds [12] et Nikolaev [13]. La base libre a été obtenue par traitement du chlorhydrate de la poly (vinylamine) avec de l'hydroxyde de sodium sous azote.

La viscosité intrinsèque de la solution de chlorhydrate de la poly(vinylamine) dans l'eau a la valeur $[\eta] = 1,2$ à 25°C, en présence d'une solution de 0,1 M de $NaNO_3$.

Analyses	Chlorehydrate	Base libre
	N%	N%
Calculé	17,60	32,5
Déterminé	17,50	30,6
	Cl%	Cl%
Calculé	44,55	—
Déterminé	44,9	—
	Cl%	C%
Calculé	30,19	55,8
Déterminé	29,76	56,42
	H%	H%
Calculé	7,54	11,6
Déterminé	7,85	11,07

Il faut mentionner que les valeurs des analyses présentent les mêmes irrégularités que celles indiquées par les auteurs cités ci-dessus, car il n'est pas possible d'éliminer complétement les groupements phtalimidiques.

On a utilisé: sulfure de carbone p.a., hydroxyde de sodium p.a., hydroxyde d'ammonium p.a., 1.3 diaminopropan pur et alcool éthylique absolu.

Les viscosités ont été determinées avec un viscosimètre Ubbelhode (la vitesse d'écoulement pour l'eau bidistillée 92,8 sec).

Les spectres en infrarouge (IR) ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UNICAM SP-200, les échantillons étant préparés par pastillage avec du KBr.

L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle a été effectuée avec un dérivathographe Paulik-Erdey avec une vitesse de chauffage de 6,8°C/min.

La teneur en soufre et en chlore a été déterminée par combustion Schöniger ensuite par titrage complexométrique, respectivement potentiométrique.

2.1. Copolymère de la N-vinyl dithiocarbamate d'ammonium et de la vinylamine

Dans un ballon à deux tubulures de 100 ml, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube pour l'introduction de l'azote, on introduit 0,5 g de poly (vinylamine) (0,01 mole) dissoute dans 50 ml d'eau bidistillée, on ajoute

en agitant, 0,4 g NH_4OH (0,01 mole) et ensuite 1,76 g CS_2 (0,02 mole) et on maintient l'agitation pendant 2 h à la température de 25 °C. Le polymère en solution a été concentré au vacuum (6 mm Hg) et précipité dans l'acétone. On obtient un polymère caoutchouteux qui est séché au vide dans un exicateur contenant $CaCl_2$ et qui est gardé à l'abri de la lumière.

Analyses

	S%	N%	C%	H%
Calculé	26,9	25,64	38,4	8,3
Déterminé	27,3	24,5	37,99	7,4

2.2. Copolymère de la N-vinyl dithiocarbamate de sodium et de la vinylamine

Pour le sel de sodium on a procédé de la même façon, à la seule différence que le produit a été précipité de l'acool éthylique sous forme de poudre blanche. Temps de réaction 20 min.

Analyses

	S%	N%	C%	H%
Calculé	25,98	19,6	38,47	6,59
Déterminé	25,61	15,5	39,58	5,8

Le degré de transformation α à été calculé d'après S c o n d a c et D i m a [14] en fonction de la teneur en soufre.

Pour le copolymère de N-vinyl dithiocarbamate d'ammonium et de la vinyle-amine on a obtenu $\alpha = 30,06$, tandis que pour le copolymère de N-vinyl dithiocarbamate de sodium et de la vinyleamine a résulté la valeur $\alpha = 28$.

2.3. Copolymère de la 4-methylhexahydropyrimidine 2-thione et de la vinylamine

La réaction a été réalisée dans un ballon à deux tubulures de 1 000 ml muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube pour l'introduction de l'azote. On fait dissoudre 2 g (0,045 mole) de poly(vinylamine) dans 500 ml alcool éthylique et on ajoute goutte à goutte cette solution dans 8,8 g (0,116 mole) CS_2 avec 7 ml d'alcool. Pendant cette opération, qui dure presqu'une heure, on agite et on maintient le milieu réactionnel à la même température ambiante. On constante la précipitation du polymère transformé. On élève la température à 80 °C (la température d'ébullition pour l'alcool). Après 5 h de chauffage on enlève le réfrigerant et on laisse le solvent s'évaporer. Le produit est lavé plusieurs fois avec de l'alcool et de l'éther éthylique. On sèche au vide.

O b s e r v a t i o n s . Avant l'élévation de la température à 80 °C on prend un échantillon que l'on précipite dans NH_4OH(1 : 1) ; après la filtration on le lave abondamment avec de l'alcool et de l'éther et on le sèche ensuite au vide. Chimiquement ce produit est un copolymère de la N-vinyl-dithiocarbamate d'ammonium et de la vinylamine.

Analyses ($\alpha = 39,87$)

	S%	N%	C%	H%
Calculé	18,8	16,4	56,4	8,2
Déterminé	18,8	16,4	41,4	6,76

2.4. Hexahydropyrimidine 2-thione

La synthèse a été réalisée d'après les indications de Mc K e y et de H a t t o n [11] avec de bons résultats en partant du 1.3. diamonopropane et du sulfure de carbone.

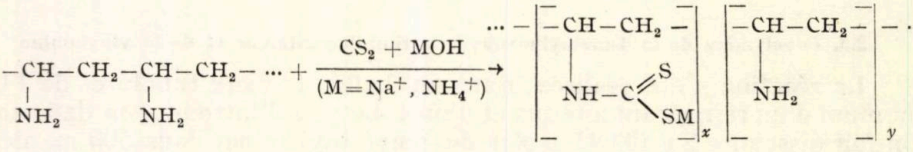
Analyses

	S%	N%
Calculé	27,58	24,1
Déterminé	27,54	24,04

3. Résultats et discussions

On a choisi les conditions de réaction favorables à la formation des produits que nous poursuivons. On a travaillé dans tous les cas avec des solutions diluées de polymère, dans l'absence de l'air, qui dans certains cas peut provoquer la transformation oxydative des groupements dithiocarbamiques. Les polymères obtenus obtenus ont été lavés et précipités à plusieurs reprises avec des solvants adéquants pour une purification plus avancée.

En tenant compte de l'analogie avec la réaction entre les amines primaires et le sulfure de carbone, on peut supposer le schéma de réaction suivant :



Le polymère obtenu se présente comme un produit amorphe, pulvérulent, dans le cas du sel de natrium, et caoutchouteux dans le cas du sel d'ammonium, qui se décompose sans fusion à 165°...170°C.

Les produits sont solubles dans l'eau, respectivement dans l'eau et dans l'alcool, de la même façon que les dithiocarbamates à poids moléculaire bas et ils donnent surtout une coloration brune caractéristique aux dithiocarbamates, avec une solution alcoolique d'acétate de cuivre. S'ils restent à l'air et exposés à la lumière, ils se colorent légèrement et deviennent insolubles.

Nous avons également poursuivi la variation de la teneur en soufre dans le polymère, fonction de la durée de la réaction et du rapport molaire des réactants. A 0°C (fig. 1 *a*) la réaction se produit lentement d'une telle façon qu'après 12 h on obtient une teneur en soufre de 22%. À 25°C

(fig. 1 *b*) la réaction se produit beaucoup plus rapidement et atteint la teneur maximum en soufre (25,6%) après une heure. A 40 °C (fig. 1 *c*) la réaction se produit tout aussi rapidement, la teneur maximum en soufre étant atteinte toujours dans 1 h, mais il se produit immédiatement une réduction de celle-ci, déterminée probablement par la formation des cycles.

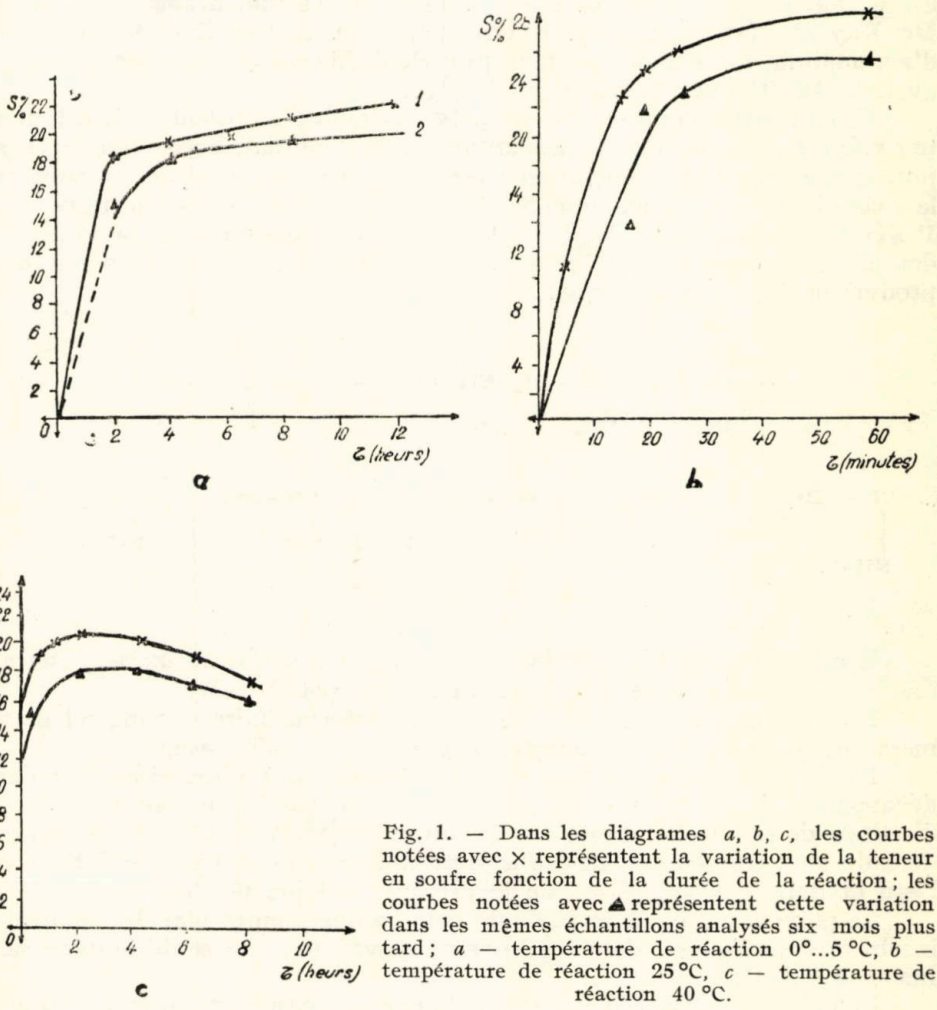


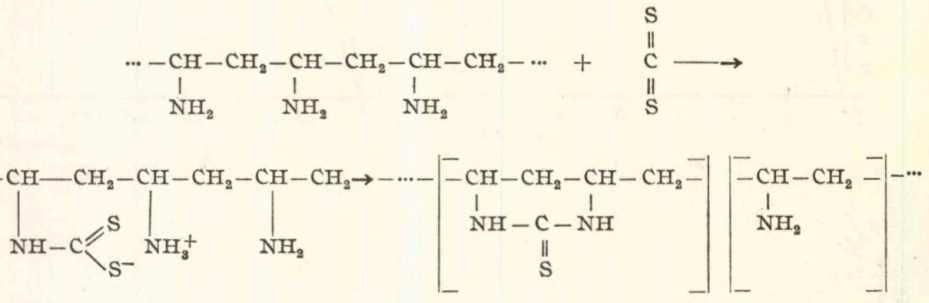
Fig. 1. — Dans les diagrames *a*, *b*, *c*, les courbes notées avec × représentent la variation de la teneur en soufre fonction de la durée de la réaction ; les courbes notées avec ▲ représentent cette variation dans les mêmes échantillons analysés six mois plus tard ; *a* — température de réaction 0°...5 °C, *b* — température de réaction 25 °C, *c* — température de réaction 40 °C.

Bien que la teneur en soufre dans le polymère soit plus élevée à 25 °C, on préfère pourtant travailler à 0°...5 °C pour éviter la formation des polysulfures alcalins lorsqu'on travaille avec de l'hydroxyde de natrium. On peut supposer que la formation du cycle a lieu même à la température

ambiante, car le polymère perd avec le temps une quantité de soufre sous forme de H_2S ; on peut constater à l'aide des analyses que cette perte atteint 9 % dans 6 mois approximativement (courbes inférieures des fig. 1 *a*, *b*, *c*).

En effectuant la réaction dans des conditions où la formation du cycle est probable, nous nous sommes guidés selon les indications fournies par Mc Kay et Hatton. Comme intermédiaire on voit qu'il se forme un sel d'ammonium de l'acide γ-amino-propyle-dithiocarbamique qui forme le cycle à 125 °C avec élimination de H_2S.

Si l'on tient compte que la polyvinylamine s'obtient indirectement par polymérisation radicalique d'un monomère volumineux comme la vinylphtalimide, on peut supposer que les groupements aminiques se trouvent le long de la chaîne macromoléculaire vinylique dans les positions 1. 3. Il s'ensuit donc que la réaction avec le CS_2 est possible avec la formation des hétérocycles hexaatomiques. Nous avons supposé que la réaction se produit de la façon suivante :



Il est très probable que dans ce cas aussi il se forme un sel intermédiaire macromoléculaire pareil au celui cité par Mc Kay.

Nous avons pu surprendre ce produit intermédiaire comme sel d'ammonium, que nous avons caractérisé d'une façon adéquate.

Pendant la formation du cycle du polymère on a observé un abondant dégagement de H_2S qui a été mis en évidence par barbotage en solution d'acétate de cadmium ; il en a resulté un précipité caractéristique de sulfure de cadmium. On observe aussi que le produit intermédiaire est soluble dans l'eau et dans l'alcool, alors que le produit cyclique ne l'est pas.

Le polymère à cycle se présente comme une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et dans les solvents organiques, qui se décompose sans fusion à 210 °C.

Le polymère intermédiaire donne la réaction caractéristique des groupements dithiocarbamiques (en solution alcoolique d'acétate de cuivre), en obtenant un précipité brun, pendant que le polymère à cycle ne présente pas cette réaction. Vu l'insolubilité complète constatée chez le polymère cyclique, l'on peut supposer l'existence dans une certaine mesure d'une réticulation par des ponts entre les chaînes qu'on admet thiouréiques,

bien qu'il soit nécessaire de mentionner que les polymères obtenus par Overberger des monomères vinyle pyrimidiniques sont eux aussi insolubles dans l'eau et autres solvents.

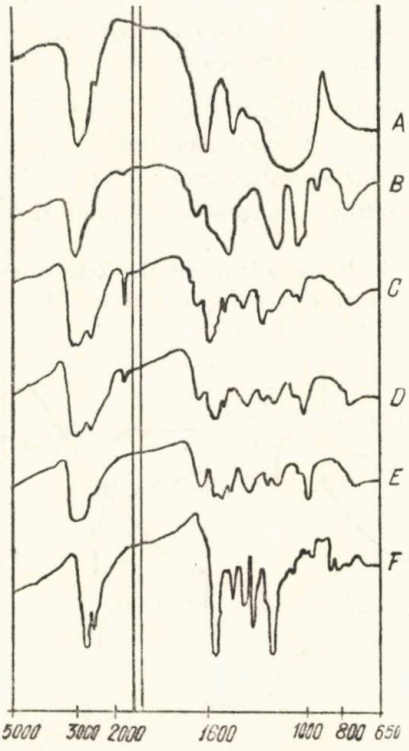


Fig. 2. — Spectre en infrarouge des produits obtenus: *A* — spectre de la poly(vinylamine), (base libre), *B* — spectre du copolymère N-vinyldithiocarbamate de sodium—vinylamine, *C* — spectre du copolymère N-vinyldithiocarbamate d'ammonium—vinylamine (après une heure de réaction), *D* — spectre du copolymère N-vinyldithiocarbamate d'ammonium—vinylamine (après 2 heures de réaction), *E* — spectre du copolymère 2-thione-4-méthylehexahydropyrimidine—vinylamine, *F* — spectre de la hexahydropyrimidine 2-thione.

Pour vérifier nos résultats nous avons tracé les spectres en IR pour la poly(vinylamine)—base libre et chlorhydrate, pour les polymères modifiés et pour le modèle (hexahydropyrimidine 2-thione). On a abouti aux constatations suivantes (fig. 2).

En comparant le spectre de la poly(vinylamine) *A*, avec celui du copolymère de N-vinyldithiocarbamate de Na et de la vinylamine *B*, l'on observe l'apparition de certaines bandes caractéristiques bien marquées pour $\rangle C = S$ autour de la valeur 1 010 cm^{-1} et 1 120 cm^{-1} [15] et une diminution de la bande pour la vibration du groupement aminique primaire à 3 400 cm^{-1} [16] ; dans le spectre du copolymère apparaît aussi une bande caractéristique au groupement $\rangle N - \overset{|}{C} = S$ [6] autour de la valeur 1 430 cm^{-1}, bande qui ne se trouve pas dans le spectre de la poly(vinylamine). Les vibrations pour le groupement $\rangle NH$ de 1 600 cm^{-1} à 1610 cm^{-1}, du spectre de la base libre, sont sensiblement diminuées dans celui du copolymère.

Les spectres en IR du copolymère de 2-thione-4-méthylehexahydropyrimidine et de la vinylamine par rapport au spectre de la poly(vinylamine) font voir les modifications ci-dessous.

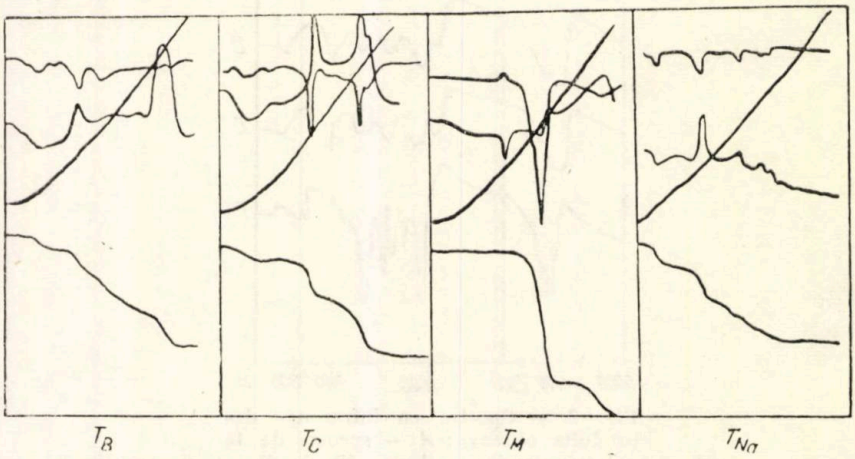


Fig. 3. — Thermogrammes des produits obtenus : T_M — thermogramme du modèle (hexahydropyrimidine-2-thione), T_C — thermogramme du copolymère 2-thione 4-méthylehexahydropyrimidine — vinylamine, T_B — thermogramme de lapoly(vinylamine), (base libre), T_{Na} — thermograme du copolymère N-vinyldithiocarbamate de natrium — vinylamine.

Dans le produit intermédiaire macromoléculaire *C*, *D*, (sel d'ammonium), apparaît une bande caractéristique qu'on suppose être liée au groupement $S^{\delta-} - Me^{\delta+}$ à 2 100 cm^{-1}, qui diminue graduellement jusqu'à disparaître dans le produit cyclique *E*. Dans le produit intermédiaire il y a une faible bande à 960 cm^{-1} pour les cycles au groupement $\rangle N - \underset{\|}{C} - N\langle$ [17] qui s'accuse durant la réaction de formation du cycle. Par rapport au spectre de la poly(vinylamine) *A*, on signale l'apparition à 1 310 cm^{-1} d'une bande caractéristique pour $\rangle C = S$, qui s'accuse avec la formation du cycle.

Les bandes caractéristiques qui apparaissent dans le modèle *F* (hexahydropyrimidine 2-thione) peuvent être retrouvées dans le produit macromoléculaire à cycle *E*, à savoir : autour de la valeur 1 600 cm^{-1} apparaît la vibration pour le groupement $\rangle NH$, à 1 300 cm^{-1} les bandes pour le groupement $\rangle C = S$ coïncident, de même que les bandes pour le groupement $\rangle N-\overset{|}{C}=S$ à 1 475...1 500 cm^{-1} ; à 960 cm^{-1} l'on retrouve les bandes pour le cycle avec la liaison $\rangle N-\overset{\|}{C}-N\langle$.

Pour pouvoir produire des arguments concernant la possibilité de la formation des cycles thione-pyrimidiniques, nous nous sommes servis de l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (fig. 3). À la suite de l'examen des thermogrammes du modèle T_M et du copolymère de 2-thione-4-méthylehexahydropyrimidine et de la vinylamine (T_C), il rés ulte qu'il se produit un protcessus de modification dans les deux cas, autour de la empérature de 300C° ; quant au modèle, à cette température il se produit une décomposition totale, alors que dans le copolymère le processus de décomposition se produit par étapes grâce justement au caractère macromoléculaire du produit. Si l'on examine les thermogrammes de la poly-(vinylamine) (T_B), du copolymère de N-vinyl dithiocarbamate de natrium et de la vinylamine T_{Na} et T_C, dans tous les cas il se produit un processus de décomposition endothermique autour de la température de 80° ... 90 °C, qui peut être attribué à la décomposition des groupements aminiques. La perte du poids qui accompagne le processus endothermique à 80 °C est plus grande pour le produit sans cycle à cause de la superposition d'un dégagement de H_2S, provoqué pour le processus de cyclisation.

4. Conclusions

a) On a effectué la réaction entre la poly(vinylamine) et le sulfure de carbone en obtenant par une voie simple un nouveau copolymère de N-vinyl-dithiocarbamate de Na ou de NH_4 et de la vinylamine.

b) On a trouvé une nouvelle voie d'introduction dans une chaîne macromoléculaire d'un hétérocycle par l'intermédiaire du sulfure de carbone, en obtenant en même temps un nouveau copolymère du 2-thione-4-méthylhexahydropyrimidine et de la vinylamine.

c) Les polymères ont été caractérisés par des spectres infrarouges et par l'analyse thermique.

Reçue le 3 II 1970

Académie de la République Socialiste de Roumanie,
Filiale de Jassy,
Institut de Chimie macromoléculaire „P. Poni"

BIBLIOGRAPHIE

1. Hoffmann A. W., Ber., 1868, **1**, S. 169.
2. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie.* Bd. **IX**, Herausg. E. Müller, 4. Aufl., 1955, G. Thieme Verlag, Stuttgart, S. 826.

3. Thorn G. D., Ludwig R. A., *The Dithiocarbamates and related Compounds*. Amsterdam, Elsevier, 1962, pp. 8—42.
4. Okawara M., Yamashina H., Ishiyama K., Imoto E., Kogyo Kagaku Zasshi, 1963, **66**, p. 1383.
5. Okawara M., Nakai T., Imoto, E. Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, **69**, p. 761 (cf. C.A., 1966, **65**, p. 20235 h).
6. Nakai T., Shyoya K., Okawara M., Makromol. Chemie, 1967, **108**, S. 95.
7. Sauer J. C., J. Org. Chem., 1959, **24**, p. 1592.
8. Hulanicki A., Shishkowa L., Chemia Analytyczna (Warszawa), 1965, **10**, p. 837.
9. Overberger C. G., Kogon I. C., J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, p. 1879.
10. Strul M., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., 1967, **12**, p. 868
11. Mc Kay A. F., Hatton W. B., J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, p. 1618.
12. Reynolds D. D., Kenyon W. O., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, p. 911.
13. Николаев А. Ф., Бондяренко В. М., *Химическии своиства и модификацая полимеров*. Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 146.
14. Scondac I., Dima M., St. și cerc. șt., Chimie, Acad. R.P.R., filiala Iași, 1962, **XIII**, *2*.
15. Mecke R. Jr., Mecke R., Chem. Ber., 1956, **89**, S. 343.
16. Haslam J., Willis H. A., *Identification and Analysis of Plastics*. London, Iliffe Books Ltd., 1965, pp. 38—40.
17. Salisbury R. S., Ryan D. P., Mason J. W., J. Heterocyclic Chem., 1967, **4**, p. 431.

ASUPRA REACȚIILOR POLIMERILOR VINILICI CONȚINÎND GRUPE AMINICE CU COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

Nota I

Reacția dintre poli(vinilamină) și sulfura de carbon

(Rezumat)

S-au obținut pe o cale simplă noi copolimeri ai N-vinil-ditiocarbamatului de sodiu sau amoniu cu vinilamina, precum și 2-tion-4-metil hexahidropirimidinei cu vinilamina, prin reacția dintre polivinilamină și sulfură de carbon. Polimerii au fost caracterizați prin analiză spectrală în infraroșu și analiză termică diferențială.

Explicația figurilor

Fig. 1. În diagramele *a*, *b*, *c*, curbele notate cu × reprezintă variația conținutului de sulf în funcție de durata reacției; curbele notate cu ▲ reprezintă această variație în aceleași probe de polimer analizate după un timp de șase luni; *a* — temperatura de reacție 0°...5°C, *b* — temperatura de reacție 25°C, *c* — temperatura de reacție 40°C.

Fig. 2. — Spectrele în infraroșu ale produselor obținute: *A* — spectrul polivinilaminei, (bază liberă), *B* — spectrul copolimerului N-vinilditiocarbamatului de sodiu cu vinilamina, *C* — spectrul copolimerului N-vinilditiocarbamatului de amoniu cu vinilamina (după 1 oră de reacție), *D* — spectrul copolimerului N-vinilditiocarbamatului de amoniu cu vinilamina (după 2 ore de reacție), *E* — spectrul copolimerului 2-tion-4-metilhexahidropirimidinei cu vinilamina, *F* — spectrul hexahidropirimidin 2-tionei.

Fig. 3. — Termogramele produselor obținute: T_M — termograma modelului (hexahidropirimidin-2-tionă), T_C — termograma copolimerului 2-tion-4-metilhexahidropirimidinei cu vinilamina, T_B — termograma polivinilaminei, (bază liberă), T_{Na} — termograma copolimerului N-vinilditiocarbamatului de sodiu cu vinilamina.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. K. 542.951.3; 678.61.

ESTER DER 9,10-DIHYDRO-ANTHRACEN-ENDO α, β-BERNSTEINSÄURE ALS STUDIUMMODELL DER WEICHMACHER MIT GROSSEM MOLEKÜL (II)

VON

I. NANU, VIRGINIA BOBOESCU-MANOVICIU und E. SECOŞAN

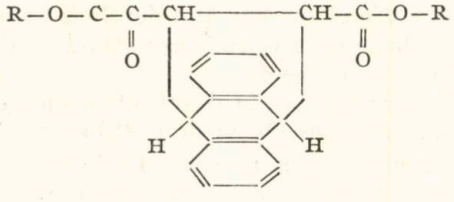
1. Vorwort

Schon 1935 schrieb W. M. Münzinger in seinem Buch *Technologie der Weichmachungsmittel* [1], dass die als Weichmacher vorgeschlagenen Substanzen so zahlreich seien, dass sie nicht alle erfasst werden könnte. Er bezog sich trotzdem auf einige, ganz besonders auf die Weichmacher für Zelluloseester. Seit damals ist die Zahl der Vorschläge, zusammen mit den durch die neuen Polymeren aufgeworfenen Problemen, ständig gestiegen, zumal die Eigenschaften der neuen Polymeren durch äussere Weichmachung nuanciert werden können.

In etlichen vorhergehenden Mitteilungen [2]...[4] haben wir uns einige Studien an Modellen zum Ziele gesetzt, um die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und wenigstens einigen der grundlegenden Weichmachereigenschaften festzulegen. Die Problemstellung wurde auf Verbindungen mit grossen Molekülen umrissen, die sich auf eine zentrale Grundformation, aus der sich die experimentellen Varianten ableiten, stützen. Die Untersuchungen verfolgen den Übergang zu polymeren Weichmachern — wobei unsere Verbindungen aber den Vorteil bestimmter und wiederholbarer Strukturen aufweisen — und stellen die Entwicklung der Verträglichkeit, der Wirksamkeit und der Beständigkeit der Wirksamkeit in den Vondergrund.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten als Weichmacher einiger symmetrischer Ester der 9,10-Dihydro-Anthracen-endo-α, β-Bernsteinsäure, die also eine Komponente von achtbaren Ausmassen haben (I):

(I)



aufgezeigt.

Die als Grundlage im Modell verwendete Dicarbonsäure ist das Addukt Maleinsäureanhydrid—Anthracen und die untersuchten Ester wurden mit Normalalkoholen erhalten: Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Decylalkohol, wie in einer vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde [5].

2. Experimenteller Teil

Die Ester des Adduktes Maleinsäureanhydrid — Anthracen (im Weiteren als AMA-Ester bezeichnet) wurden mit Emulsions- und Suspensionspoly (vinylchlorid), beide mit einem *K*-Wert (Fickentscher) von 70, ausprobiert.

Parallel wurden Vergleichsproben mit gebräuchlichen Weichmachern, wie Dibutyl- (DBP) bzw. Dioctylphtalat (DOP), Dioctyladipat (DOA) und Dioctylsebacinat (DOS) ausgeführt. Aus der Reihe der polymeren Weichmacher wurde das Handelsprodukt P 204—N (Oel-Chemie-Werk A.G.-Schweiz) verwendet.

2.1. Vorbereitung der Proben

Zur Ausführung der Eigenschaftsbestimmungen am Poly(vinylchlorid), das sowohl mit den zu untersuchenden Weichmachern als auch mit den Vergleichsweichmachern verarbeitet wurde, verwendeten wir Pasten folgender Zusammensetzung: a) Poly(vinylchlorid) — 60 T, b) Weichmacher — 40 T, c) Stabilisator (dibasisches Bleiphtalat) — 2 T.

Die Pasten wurden durch einstündiges Verrühren hergestellt und dann wurden sie bei 160 °C im Trockenschrank geliert.

Die Flüchtigkeit, Wanderung und Extraktion wurde an Scheiben mit einer Oberfläche von 10 cm^2 und einer Dicke von 0,5 $\pm$ 1 mm bestimmt.

Zur Bestimmung der nachwirkenden Rückfederung wurrden zylindrische Proben mit einer Basisfläche von 1 cm^2 und einer Höhe von 10 mm verwendet.

2.2. Apparatur und Methoden

Die Viskosität der untersuchten Ester wurde mit Hilfe des Rheo-Viskosimeters nach Höppler bestimmt.

Die Wanderung wurde bei einer Temperatur von 70° $\pm$ 1 °C und 100° $\pm$ $\pm$ 1 °C während 24 Stunden verfolgt. Als Kontaktfolie wurde nicht weichgemachtes Poly(vinylchlorid) unter einer Belastung von 0,5 kg/cm^2 nach der bekannten Methode verwendet [6].

Die Flüchtigkeit der Weichmacher aus der Folie wurde nach der von A. Merz [6] beschriebenen Absorbtionsmethode des verflüchtigten Weichmachers auf Aktivkohle bestimmt.

Die Extraktion mit Benzin wurde durch 48-stündiges Eintauchen der Proben in 50 cm^3 Benzin mit der Oktanzahl 90 bei 20 °C bestimmt.

Die zu den Bestimmungen verwendeten Proben wurden vor dem Abwiegen sowohl vor als auch nach der Messung 24 Stunden lang in einer Umgebung mit konstanter Feuchtigkeit von 65% aufbewahrt.

Die nachwirkende Rückfederung des Poly(vinylchlorids) bestimmten wir mit Hilfe des Höppler Konsistometers. Wir verwendeten die Messeinrichtung III zwischen zwei Metallzylindern [7].

Die Brabender-Plastograph-Messungen wurden mit einem Apparat PL 38, der einen Walzenmischer besitzt, bei 140 °C, im Messungsbereich 1 :5 mit einer Belastung von 50 g, ausgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

In der Tabelle 1 werden einige charakteristische Eigenschaften der AMA-Diester, die mit der Weichmacherwirkung dieser Substanzen in Zusammenhang gebracht werden können, gezeigt. Die physikalisch-chemischen Grundeigenschaften dieser Ester wurden schon in Arbeit [5] wiedergegeben.

Tabelle 1

Einige charakteristische Eigenschaften der AMA-Ester

Der Diester des Alkohols	Molekularmasse des Diesters	Molvolumen*) cm^3/Mol	Dielektrizitäts-konstante
n-Amyl	434,56	416	3,04
n-Hexyl	462,50	449	4,64
n-Heptyl	490,66	480	3,69
n-Octyl	518,70	510	3,38
n-Decyl	574,82	570	3,51

*) Das scheinbare Molvolumen aus der Molekularmasse und der Dichte berechnet.

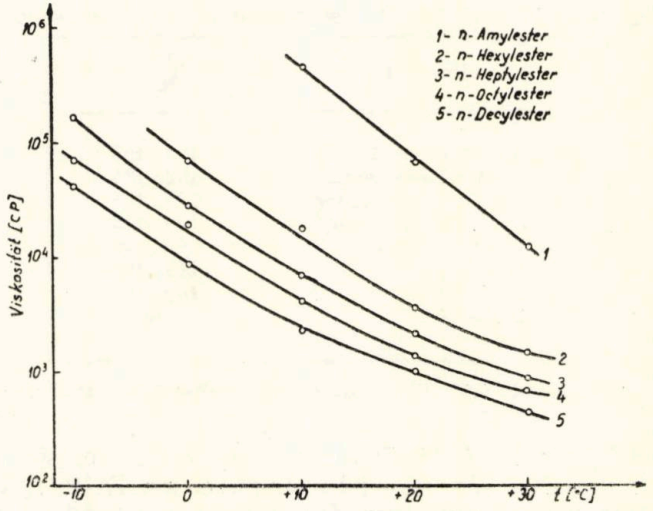


Abb. 1. — Abhängigkeit der Viskosität der AMA-Ester von der Temperatur.

Die Wirksamkeit der Weichmacher ist in grossem Masse ihrer Viskosität untergeordnet [9] ... [11]. Je kleiner die Viskosität und je grösser die Beweglichkeit ist, umso grösser ist die Wirksamkeit.

Abb. 1 stellt die Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur dar.

Aus Abb. 1 geht hervor, dass die Viskosität der AMA-Ester stark von der Temperatur abhängt. Die Unterschiede, die zwischen den Kurven auftreten, werden offensichtlich durch die wachsende Beweglichkeit des Moleküls mit wachsender Anzahl der $-CH_2$-Gruppen im Alkoholrest hervorgerufen.

Wie bereits bekannt ist, je flacher die Viskositäts—Temperaturkurven der Weichmacher sind, umso weniger hängt die Härte (Biegsamkeit) von den Temperaturschwankungen ab.

Auf Grund der Viskositäts—Temperaturkurven sehen wir voraus, dass alle mit AMA-Ester weichgemachten Massen ziemlich empfindlich gegen einen Temperaturabfall sind.

3.1. Das Verhalten der AMA-Ester in Gemischen mit Poly(vinylchlorid)

Aus Konstitutionsgründen, nach den KLT-Werten, den physikalischen Werten und der Viskosität der AMA-Ester können wir den Versuch sie als PVC-Weichmacher zu verwenden, als begründet ansehen.

Die Verträglichkeit dieser Ester mit Poly(vinylchlorid) wurde in erster Annäherung durch Messen der kritischen Lösungstemperatur KLT (nach Thinius [8]) bewertet.

Tabelle 2

Ergebnisse der kritischen Lösungstemperatur (KLT)-Bestimmungen

Produkt	KLT °C
AMA*)-*n*-Amyl-Ester	128...133
AMA-*n*-Hexyl-Ester	132...134
AMA-*n*-Heptyl-Ester	125...128
AMA-*n*-Octyl-Ester	133...136
DBP	95...100
DOP	118...120
DOS	160...165
P-204 N	165

*) AMA ist die 9,10-Dihydro-Anthracen-endo-α,β-Bernsteinsäure.

Die KLT-Werte der AMA-Ester aus Tabelle 2 reihen sich zwischen die des DOP und des DOS ein, sie sind aber näher am DOP. Alle Werte sind unter der Zersetzungstemperatur des Poly(vinylchlorids). Im Vergleich

mit den grossen Molekularmassen zeigen die KLT-Werte für diese Ester ein gutes Lösevermögen und demnach eine gute Verträglichkeit für Poly (vinylchlorid).

Das durch die KLT-Werte gewonnene Bild wird noch durch das Gelierungsvermögen vervollständigt, das anhand eines Brabender-Plastographen verfolgt wurde.

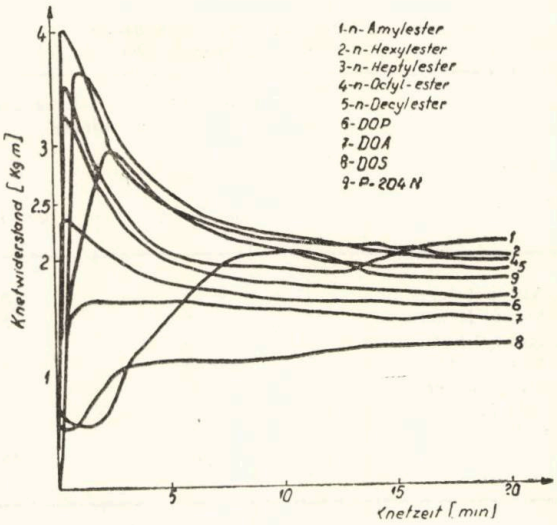


Abb. 2. — Zeitabhängigkeit des Knetwiderstandes.

Aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 2 kann man schliessen, dass die AMA-Ester ein gutes Gelierungsvermögen besitzen und dass sie ausgesprochen primäre Weichmacher sind.

Die Beständigkeit der Weichmacherwirkung wurde durch die Bestimmung der Wanderung, der Flüchtigkeit und der Extrahierbarkeit, die in den Tabellen 3, 4 und 5 wiedergegeben sind, verfolgt.

Betrachten wir die Ergebnisse aus Tabelle 3, so stellen wir fest, dass die durch Wanderung hervorgerufenen Verluste bei 70 °C unter 1% liegen bzw. bei 100 °C unter 6%. Diese Tatsache nähert die AMA-Ester den polymeren Weichmachern und unterscheidet sie erheblich von den gebräuchlichen Weichmachern (DBP, DOP).

Die Weichmacherverluste durch Verflüchtigung, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind, sind klein. Auch aus diesem Gesichtspunkt nähern sich die AMA-Ester mehr den polymeren Weichmachern.

Die durch Extraktion mit Benzin (Tabelle 5) und durch Wanderung (Tabelle 3) hervorgerufenen Verluste geben den AMA-Estern eine bevorzugte Stellung im Vergleich zu den Estern DOP und DBP. Diese Tatsa-

che spricht für eine gute Verankerung der AMA-Ester durch intermolekulare Kräfte im PVC [12].

Um ein möglichst vollständiges Bild der Weichmacherwirkung der AMA-Ester im PVC zu haben, verfolgen wir das Verhalten der gelierten Gemische aus PVC und AMA-Estern unter mechanischer Beanspruchung.

Tabelle 3

Weichmacherverluste durch Wandern ausgedrückt in Gewichtsprozenten vom Anfangsweichmachergehalt

Produkt	Vom Anfangsweichmachergehalt wanderte %	
	bei 70° C	bei 100° C
n-Amyl-Ester	0,36	5,30
n-Hexyl-Ester	0,40	5,25
n-Heptyl-Ester	0,35	4,40
n-Octyl-Ester	0,48	5,30
n-Decyl-Ester	0,40	3,90
P-204 N	0,56	6,35
DOP	3,50	16,70
DBP	19,60	45,40

Tabelle 4

Weichmacherverluste durch Verflüchtigen ausgedrückt in Gewichtsprozenten vom Anfangsweichmachergehalt

Produkt	Verlust durch Verflüchtigen %
n-Amyl-Ester	0,25
n-Hexyl-Ester	0,30
n-Heptyl-Ester	0,24
n-Octyl-Ester	0,22
n-Decyl-Ester	0,32
P-204 N	0,20
DOP	1,36
DBP	6,70

Als Ausdruck der Weichmacherwirkung, der „Geschmeidigkeit", verfolgten wir den Verlauf der nachwirkenden Rückfederung bei verschiedenen Temperaturen und stellen ihn in Abb. 3 dar.

Wie aus den Daten für die Viskosität zu erwarten war, können die AMA-Ester nur bei Temperaturen über 15 °C für biegsame Produkte verwendet werden. Der Temperaturabfall verringert die Rückfederung erheblich und die Produkte verlieren unter diesen Bedingungen ihre Geschmeidigkeit.

Tabelle 5

Weichmacherverluste durch Extraktion mit Benzin

Produkt	Verlust durch Extraktion %
n-Amyl-Ester	8,4
n-Hexyl-Ester	7,8
n-Heptyl-Ester	8,7
n-Octyl-Ester	8,9
n-Decyl-Ester	7,9
P-204 N	2,2
DOP	17,5
DBP	20,0

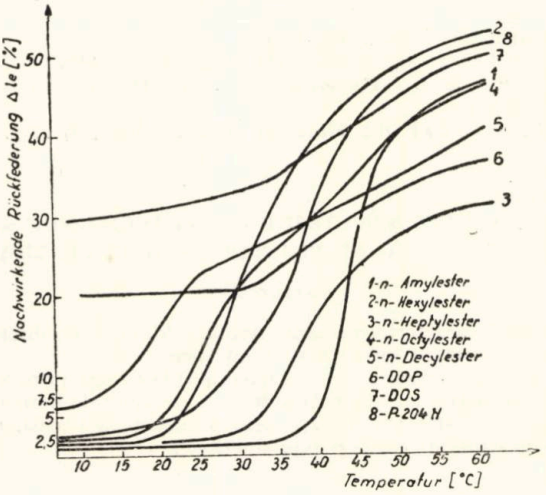


Abb. 3. — Temperaturabhängigkeit der nachwirkenden Rückfederung.

4. Schlussfolgerungen

In vorliegender Arbeit wurde das Verhalten einiger Diester der 9,10-Dihydro-Anthracen-endo-α,β-Bernsteinsäure im Gemenge mit Poly(vinylchlorid) geprüft.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Es wurde festgestellt, dass diese AMA-Ester mit relativ hohen Molekularmassen, die im Molekül einen zentralen starren Kern enthalten, sich dem Poly(vinylchlorid) gegenüber wie primäre Weichmacher verhalten.

Durch die charakteristischen Werte, die erhalten wurden, gliedern sich die Ester zwischen die gebräuchlichen primären Weichmacher und die polymeren Weichmacher ein.

Eingegangen am 27. I 1970 *Technische Hochschule, Timişoara*

LITERATURVERZEICHNIS

1. Münzinger W. M., *Technologie der Weichmachungsmittel.* J. F. Lehmans-Verlag, München, 1935, (Sonderdruck aus Kunststoffe, 1934, **24**).
2. Nanu I., Boboescu V., Bul. şt. şi tehn. Inst. polit. Timişoara, 1963, **8 (22)**, p. 51.
3. Nanu I., Boboescu V., Rus R., Simon Gh., Bul. şt. şi tehn. Inst. polit. Timişoara, 1966, **11 (25)**, p. 91.
4. Nanu I., Boboescu V., Rus R., Simon Gh., Bul. şt. şi tehn. Inst. polit. Timişoara, 1969, **14 (28)**, *2*, (im Druck).
5. Nanu I., Boboescu V., Secoşan E., Bul. şt. şi tehn. Inst. polit. Timişoara, 1969, **14 (28)**, p. 141.
6. Merz A., Kunststoffe, 1957, **47**, S. 69.
7. Kohman Z., Waynryb M., Polimery, 1963, **6**, *12*, p. 460.
8. Thinius A., *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher.* VEB Verlag Technik, Berlin, S. 21.
9. Leuchs O., Kunststoffe, 1956, **12**, S. 547.
10. Würstlin F., Klein N., Kunststoffe, 1952, **42**, S. 445.
11. Krekeler K., Wick G., *Polyvinylchlorid.* Bd. **II**, Carl Hanser Verlag, München, 1963, S. 439.
12. Weinburg M., Biazzi F., Materiale plastice, 1966, **3**, *5*, p. 278.

ESTERI AI ACIDULUI 9,10-DIHIDRO-ANTRACEN-ENDO-α,β-SUCCINIC CA MODEL DE STUDIU AL PLASTIFIANŢILOR CU MOLECULE MARI (II)

(Rezumat)

În lucrare s-a urmărit caracterizarea unor esteri ai acidului 9,10-dihidro-antracen-endo-α,β-succinic sub aspectul comportării lor ca plastifianţi pentru PCV.

S-a constatat că aceşti esteri au un caracter de plastifiant primar.

Prin valorile caracteristice ale compatibilităţii, a efectului de permanenţă şi a eficienţei, esterii studiaţi se plasează între plastifianţii primari uzuali şi plastifianţii polimeri, oferind în plus avantajul unor structuri certe şi reproductibile.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Variaţia viscozităţii esterilor acidului 9,10-dihidroantracen-endo-α,β-succinic.
Fig. 2. — Variaţia rezistenţei la malaxare în funcţie de timp.
Fig. 3. — Variaţia revenirii elastice în funcţie de temperatură.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 678.769 ; 541.128

ASUPRA MECANISMULUI DE REACŢIE ŞI A STRUCTURII POLIMERILOR DE FAc OBŢINUŢI ÎN CATALIZA ALCALINĂ

DE

I. V. IONESCU, VICTORIA KENYERES-URSU
şi
D.A. ISĂCESCU
membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România

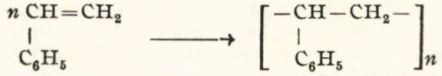
1. Studiul critic al problemei

Primele preocupări pentru stabilirea structurii polimerilor de furfurol—acetonă îşi au originea în lucrările efectuate în 1942 de Yoshikazu Hachihama, Minoru Imota şi Masakuni Imai [1] în seria *Sinteze de compuşi cu moleculă mare pornind de la furfurol.* Urmărind stabilirea constituţiei acestor polimeri ei arată că furfurolul (F) refluxat cu acetonă (Ac) şi NaOH drept catalizator, dă o pulbere galbenă, amorfă, cu masa moleculară de aproximativ 1 000.

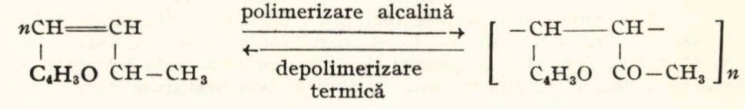
Mangini şi Andrisano [2] prepară o serie de polimeri de F—Ac plecînd de la amestecuri de Ac cu F în proporţie echimoleculară (răşină AF), echiponderală, adică cu exces de Ac (răşină A2—F)şi cu exces de F (răşină F2—A), precum şi de la cei doi produşi principali de condensare ai F cu Ac, monofurfurilidenacetona (răşina M) şi difurfurilidenacetona (răşina D) stabilind, după mărimea masei moleculare medii, următoarea serie:

$$M > AF > A2-F > F2-A > D.$$

Ei consideră că formarea acetor polimeri în mediu alcalin are loc prin polimerizarea monofurfurilidenacetonei (FAc) şi difurfurilidenacetonei (F2—Ac) la dubla legătură prezentă în moleculele respective, devenite active după un mecanism identic aceluia care are loc la formarea polistirenului din stiren [3], conform reacţiei:

(1)


În acest sens polimerizarea FAc (răşinile AF, A2—F şi M) ar decurge după schema:

(2)


În sprijinul ipotezei enunţate se aduc trei argumente importante şi anume: a) se pun în libertate cantităţi remarcabile de FAc şi F_2Ac prin depolimerizare termică la distilarea în vacuum a acestor polimeri, ca şi în cazul polistirenului care pune în libertate stirenul monomer [4]; b) prin acţiunea *p*-nitrofenilhidrazinei se formează uşor hidrazonele corespunzătoare de FAc şi respectiv F_2Ac şi c) viscozitatea soluţiilor acestor polimeri urmează fidel, cel puţin în anumite limite, relaţia lui Staudinger, aşa cum rezultă din diagrama din fig. 1.

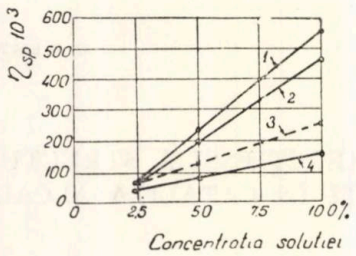


Fig. 1. — Variaţia viscozităţii specifice la 30°C în funcţie de concentraţia soluţiei de polimer furfurol-acetonă [2]: *1* — polimer FA obţinut cu soluţie de NaOH 50%, *2* — polimer FA obţinut cu soluţie de NaOH 45%, *3* — polimer M obţinut cu soluţie de NaOH 35%, *4* — polimer M obţinut cu soluţie de NaOH 40%.

De asemenea s-a mai observat că dacă se calculează masa moleculară a răşinii A2—F, cu greutatea specifică 0,42, pe baza valorilor găsite pentru răşina AF ($\eta_{cP} = 0{,}54$ şi $M_{cr} = 1\,890$) se obţine valoarea 1 455, care concordă foarte bine cu valoarea maximă (1 447), găsită pe cale crioscopică.

În cazul răşinilor mixte, ale căror componente sînt FAc şi F_2Ac, autorii respectivi arată că nu există date suficiente pentru a putea decide dacă este vorba de un copolimer FAc—F_2Ac sau un amestec de F_2Ac cu polimer de FAc. A doua ipoteză ar fi mai probabilă dacă se ia în consideraţie faptul că în această răşină FAc este în exces (3:1) faţă de F_2Ac (după cum rezultă la distilarea în vid a răşinii) şi că masa moleculară este mai mică.

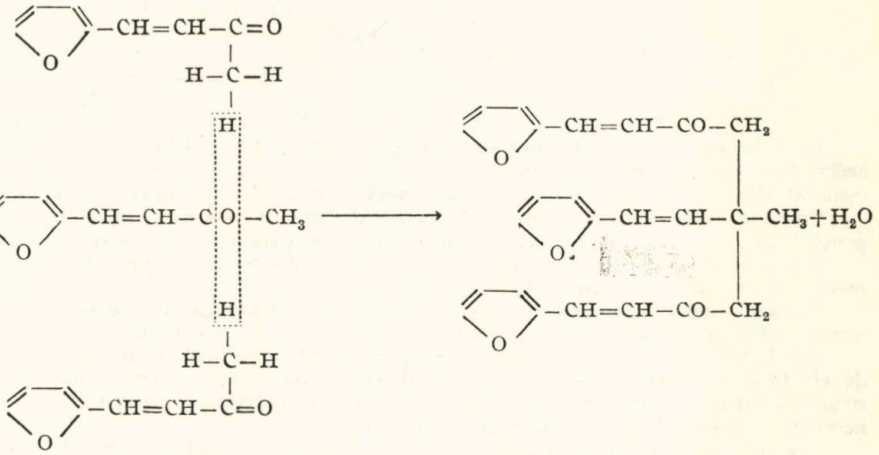
Afirmaţia referitoare la răşina de tip AF (din F+Ac) potrivit căreia aceasta s-ar forma prin polimerizarea FAc, considerăm că, în prezent, nu mai corespunde adevărului, deoarece, după cum este bine stabilit [5]...[14], la condensarea F cu Ac în mediu alcalin se formează întotdeauna, independent de raportul molar F/Ac, un amestec de FAc şi F_2Ac. În consecinţă răşina AF, sintetizată de Mangini şi colaboratori, ar trebui să conţină în mod necesar şi o cantitate de polimer de F_2Ac sau un copolimer FAc—F_2Ac în care preponderent este monomerul FAc.

De asemenea pare greu de crezut faptul că la condensarea F cu Ac în raport molar 1 : 2 (exces de F), să se formeze, în prezenţa soluţiilor apoase de NaOH, de concentraţie 35 ... 50%, un polimer (răşina F2—A) în care preponderentă este FAc (raport molar FAc/F_2Ac = 3 ... 4 : 1) şi nu F_2Ac, cum normal ar trebui să fie.

N. Ungurean [15], studiind în 1959 procesul de formare al polimerilor pe baza produselor de condensare a F cu Ac arată că lucrîndu-se cu raportul molar optim F/Ac = = 1 : 5...6 pentru FAc şi 1 : 0,5 pentru F_2Ac se pot obţine produşii respectivi printr-o metodă care exclude utilizarea distilării în vid, în vederea separării lor. Cercetările ulterioare în acest domeniu [13], [14] au arătat însă că, practic nu este posibil să se obţină direct numai FAc sau F_2Ac puri, fără o prealabilă distilare în vid, îngrijit efectuată, şi fără purificarea ulterioară a monomerilor obţinuţi după un procedeu foarte laborios [16]. În funcţie de raportul molar F/Ac se poate obţine numai o cantitate mai mare dintr-unul din aceşti doi monomeri şi mai mică din celălalt, dar în nici un caz în exclusivitate unul sau celălalt.

După N. Ungurean *(op. cit.)* în prezenţa catalizatorilor alcalini FAc şi F_2Ac formează polimeri de culoare galbenă sau galben-maro, friabili la temperatura camerei, fuzibili şi solu-

bili în solvenți organici, cu masa moleculară medie (determinată crioscopic) nu mai mare de 1 100...1 200. Catalizatorii radicalici de tipul peroxidului de benzoil sau azoizobutironitrilului nu influențează procesul de rezinificare al FAc și F_2Ac. Rezinificarea F_2Ac în mediu alcalin se produce printr-o *reacție de polimerizare* în timp ce formarea polimerului de FAc este însoțită de eliminarea de apă (0,5 moli H_2O per mol FAc) deci o *reacție de policondendensare*. Formarea apei este explicată după o ipoteză potrivit căreia în timpul condensării moleculelor de FAc grupele carbonilice și metilice reacționează între ele eliminînd apă după schema:



(3)

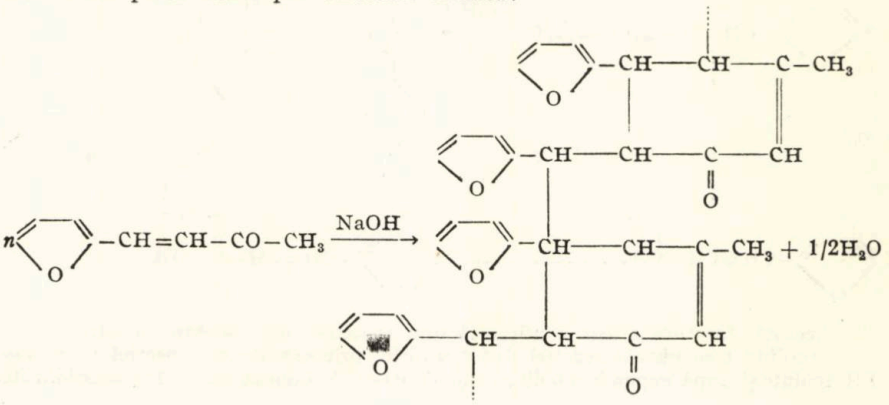
Apa separată a fost determinată prin metoda D e a n - S t a r k. În cazul F_2Ac neexistînd grupe metilice nu se poate separa apa.

Prin oximarea polimerilor de bază de F_2Ac s-au obținut pînă la 80% (față de cantitatea inițială) grupe carbonil. Se poate presupune că în acest caz grupele carbonil se păstrează în totalitate dar factorii sterici fac dificilă determinarea lor cantitativă.

În polimerul de FAc se păstrează numai 45...50% din grupele carbonil, ceea ce explică eliminarea apei în timpul reacției.

De asemenea cifrele de brom ale polimerilor de FAc și F_2Ac sînt destul de ridicate.

Pe baza acestor date N. Ungurean presupune că rezinificarea FAc și F_2Ac în mediu alcalin se realizează prin polimerizarea la nivelul dublei legături etilenice iar în cazul FAc are loc și o condensare intramoleculară suplimentară pe seama grupei carbonil și a grupei metil, ceea ce s-ar putea ilustra prin structura chimică:



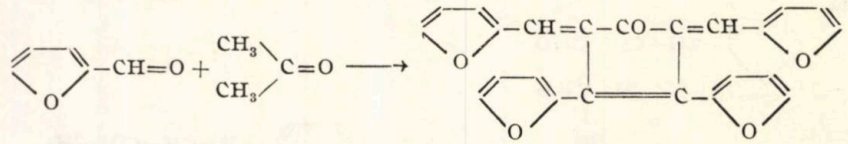
(4)

(4)

Pentru rezinificarea F_2Ac nu se dă nici o schemă structurală.

Aceste rezultate contrazic concluzia lui Mangini și Andrisano potrivit căreia polimerii de FAc de tip AF, A2—F și M, s-ar forma exclusiv după un proces de polimerizare analog polimerizării radicalice a stirenului.

I. V. Kamenskii, V. I. Itinskii și Iu. I. Korzeneva [17] arată în același an cu N. Ungurean, că produsul de condensare a 4 moli F cu un mol Ac este un polimer solubil și fuzibil, care se formează probabil din combinații având structura:

(5) 

Iu. Mamatov, N. N. Oster-Volkov și A. A. Galinskaia [18] presupun același lucru, adică formarea produsului cu structura (5), care stă la baza polimerului de F—Ac denumit 4FA. În ambele lucrări lipsesc argumentele hotărîtoare în sprijinul acestor structuri.

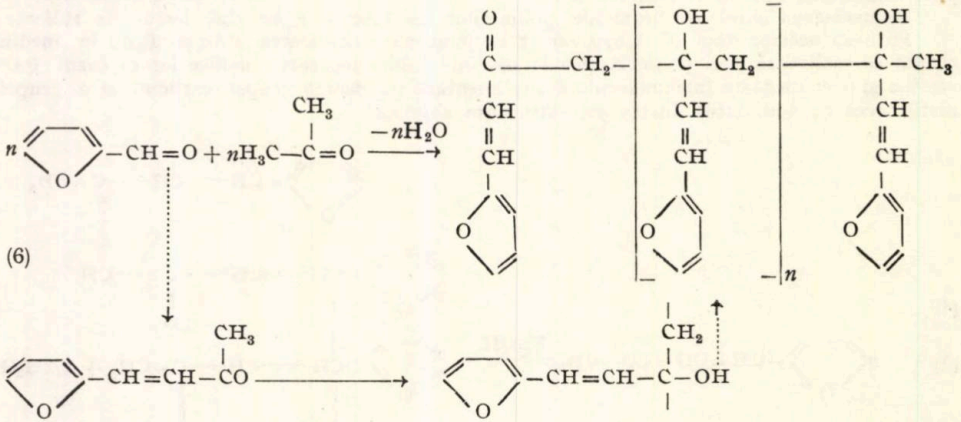
Cromatografia pe hîrtie a arătat că polimerul denumit 4FA este constituit din doi componenți, care corespund de fapt la F și F_2Ac puri. Prezența FAc nu a fost constatată.

Polimerii obținuți din F și Ac în raport stoechiometric se compun din FAC și F_2AC precum și din mici cantități de F.

În cazul cînd cantitatea de F crește pînă la 6 moli/1 mol de Ac, se formează un polimer insolubil și infuzibil, analog polimerilor obținuți din F cu catalizatori acizi.

În funcție de structura cetonei și de raportul molar F/cetonă, se modifică și condițiile de efectuare a reacției. Cantitatea de apă eliminată din reacție, pentru cetonele care au o structură saturată, corespunde cu valoarea calculată, în timp ce pentru cele cu structură nesaturată și cu substituenți, se mărește de două ori.

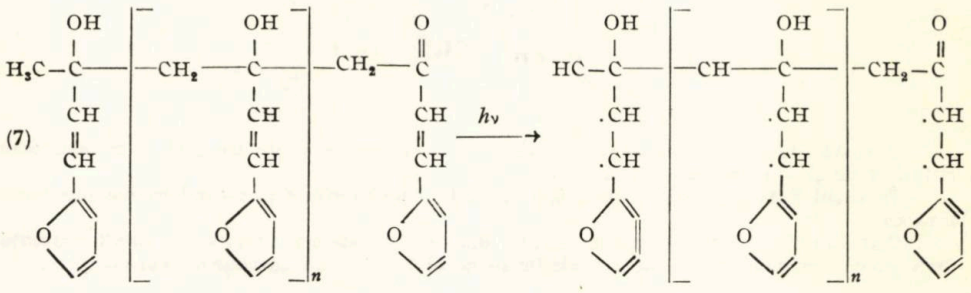
Recent, într-o suită de articole [19]...[23] referitoare la studiul polimerilor fotosensibili pe bază de F—Ac sau alți componenți, Jyong Sup Shim și colaboratorii [19]...[23], au sintetizat polimeri de F—Ac în cataliză alcalină pornind de la F și Ac în raport molar 1 : 1, pentru a căror formare propun următorul mecanism: F reacționează cu Ac și elimină o moleculă de apă, formîndu-se F—Ac, în care atomul de H, rămas de la gruparea metil, migrează — probabil intramolecular — la grupa carbonil, formînd aici o grupare hidroxil. În acest fel se crează două poziții reactive în moleculele de FAc, care prin rezinificare conduc la următoarea structură:

(6) 

Această structură a fost confirmată prin spectrele de absorbție în infraroșu (IR) [19].

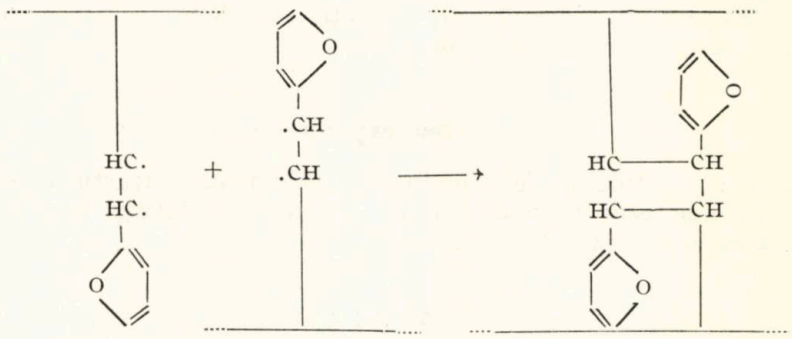
Studiind mecanismul reacției de fotoîntărire prin examinarea spectrelor de absorbție în I.R înainte și după expunerea polimerului de F—Ac la lumină, cu și fără sensibilizatori, [22],

autorii respectivi au ajuns la concluzia că benzile de absorbție în IR ale grupei furfuriliden de la 1 608 și 972 cm^{-1} se micșorează sau dispar odată cu creșterea timpului de expunere. Pe de altă parte spectrele de absorbție în ultraviolet concordă cu valorile calculate. Pe această bază s-a emis ipoteza că întărirea polimerilor de F—Ac sub acțiunea luminii are loc pe seama reticulării intermoleculare, prin desfacerea legăturilor C=C de la grupările furfuriliden după schema:



(7)

Radicalii polimeri de tipul (7) reacționează apoi între ei pentru a forma structuri reticulate de forma:

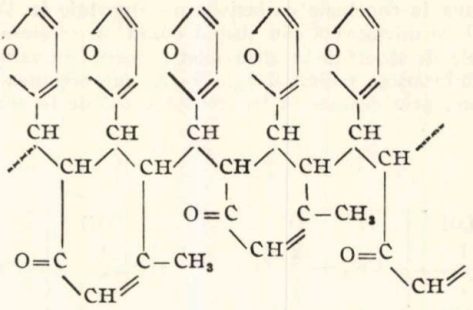


(8)

Făcînd o comparație între mecanismele de reacție și structurile polimerilor de F—Ac obținuți în cataliză alcalină, în condiții specificate, se constată că părerile diverșilor cercetători sînt foarte variate.

Asfel N. Ungurean confirmă în parte mecanismul propus de Mangini și Andrisano pentru rezinificarea FAc (polimerizare de tip vinilic) dar arată că, în paralel, are loc și o reacție de policondensare, care se sprijină pe separarea apei de condensare atît la formarea polimerilor de FAc cît și a polimerilor obținuți din alți monomeri cu structură similară, cum este de exemplu benzilidenacetona [24]. Structura polimerilor de FAc propusă de N. Ungurean, dacă este scrisă într-un alt mod, pune în evidență existența unei catene liniare scurte, formată dintr-un lanț principal ... CH—CH—CH— ... pe care se găsesc grefate nucleele furanice și cicluri nesaturate de 6 atomi de carboni, conform schemei:

(9)



Această structură liniară se deosebeşte de cea propusă de Mangini, prin existenţa ciclurilor de şase atomi de carbon.

În cazul F_2Ac se admite numai mecanismul de polimerizare fără condensarea suplimentară ca la FAc.

Cercetătorii japonezi, după cum rezultă din cele arătate mai înainte, nu admit existenţa unui proces de polimerizare de tip vinilic în cazul FAc ci un mecanism mai complex.

Din toate aceste fapte şi ipoteze rezultă că mecanismul de formare şi în consecinţă şi structura polimerilor de F—Ac obţinuţi in cataliză alcalină din F şi Ac sau din compuşii lor principali de condensare FAc şi F_2Ac nu sînt complet lămurite. Sînt necesare noi cercetări, efectuate în lumina concepţiei potrivit căreia condensarea F cu Ac la temperatura ordinară sau la temperatură ridicată este o reacţie complexă, în care se formează, în principal şi întotdeauna, FAc şi F_2Ac.

2. Partea experimentală

Pentru a aduce unele contribuţii la elucidarea structurii polimerilor de F—Ac am realizat polimeri puri plecînd de la FAc şi lucrînd în condiţiile menţionate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	FAc*) moli	Catalizator		Parametrii de reacţie			Punctul de topire °C
		NaOH 100% moli	Conc. NaOH %	Temperatura °C	Timpul de reflux min	Presiunea atm	
1	1	0,05	35	de reflux 70...117	30	atmosferică	92 ... 110
2	1	0,5	35	70...113	30	atmosferică	105 ... 125
3	1	5	35	77...113	30	atmosferică	112 ... 128

* Purificată după metoda indicată în [16].

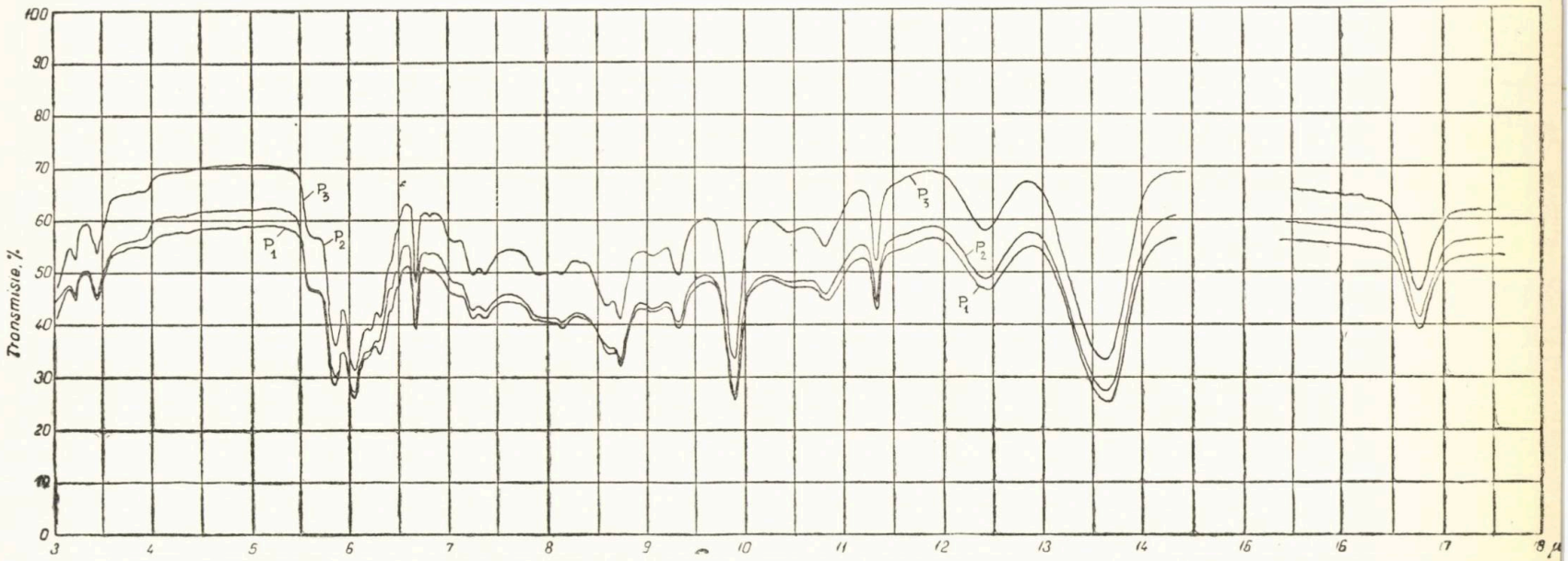


Fig. 2. — Spectrele de absorbție în infraroșu în domeniul 550...3 300 cm^{-1} (18,18...3,3μ) pentru: *1* — polimerul FAc obținut cu NaOH 0,05 moli (P_1), *2* — polimerul PAc obținut cu NaOH 0,5 moli (P_2), *3* — polimerul FAc obținut cu NaOH 5 moli (P_3).

Într-un balon prevăzut cu agitare mecanică și refrigerent ascendent se introduce cantitatea de FAc, menționată în tabel, soluția de NaOH și apoi se încălzește în decurs de 10...15 min la reflux.

După formarea polimerului se neutralizează catalizatorul cu acid acetic 60% și produsul rămas, în prealabil mojarat, se spală cu apă distilată pînă la pH = 7. Polimerul spălat este uscat timp de 3 ore la 50°...60°C, apoi 24 de ore pe $CaCl_2$ în vid și în cele din urmă 24 de ore pe P_2O_5.

Purificarea polimerului se realizează prin dizolvarea lui în benzen p.a. și apoi prin precipitarea cu eter de petrol în raport benzen/eter de petrol = 1/6.

Polimerul asfel purificat a fost uscat din nou la 50°...60°C în etuvă, timp de 24 ore, după care s-au presat pastile în KBr, cu o concentrație de polimer 0,2% în vederea înregistrării spectrelor de absorbție în IR. Înaintea înregistrării pastilele erau ținute cîteva zile în vid pe P_2O_5.

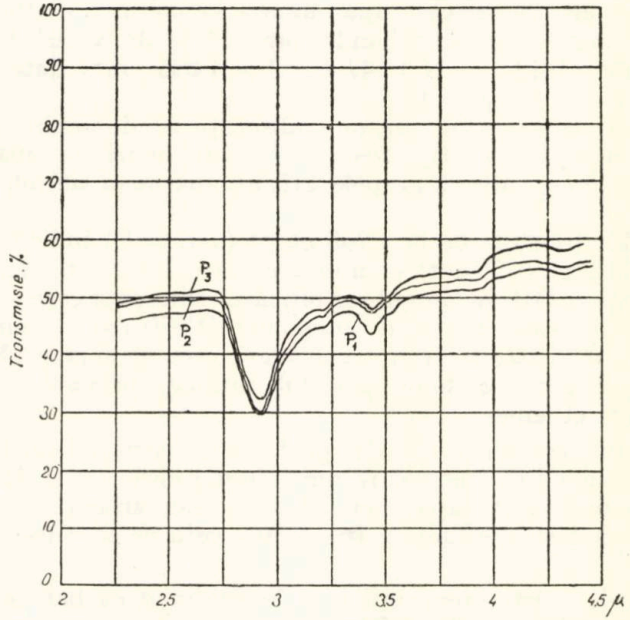


Fig. 3. — Spectrele de absorbție în infraroșu în domeniul 2 200...4 000 cm^{-1} (4,55...2,5 μ) pentru: *1* — polimerul FAc obținut cu NaOH 0,05 moli (P_1), *2* — polimerul FAc obținut cu NaOH 0,5 moli (P_2), *3* — polimerul FAc obținut cu NaOH 5 moli (P_3).

Înregistrarea spectrelor s-a efectuat la un spectrofotometru în IR tip Leitz-Wetzlar, în domeniul 550...3 300 cm^{-1} precum și între 2 200... ...4 000 cm^{-1}.

Studiul comparativ al celor trei spectre (fig. 2 și 3) arată că indiferent de concentrația catalizatorului folosit, spectrele prezintă absorbții în ace-

leași domenii și cu aproximativ aceleași intensități, ceea ce denotă că structura polimerilor obținuți nu a fost influențată de variația concentrației catalizatorului.

În spectrele celor trei compuși studiați se regăsesc toate benzile de absorbție caracteristice ciclului furanic [26]...[28] după cum urmează: 719...757 cm^{-1}, 787...823 cm^{-1}, 878...885 cm^{-1} și 913...934 cm^{-1} δ CH în afara planului din ciclu; 1 005...1 020 cm^{-1} — pulsație ciclu; 1 064...1 081 cm^{-1} și 1 220...1 235 cm^{-1} δ CH în plan; 1 374...1 393 cm^{-1} și 1 497 cm^{-1} ν ciclu; 1 587 cm^{-1} ν C=C din ciclu; 1 156...1 176 cm^{-1} ν C—O—C din ciclu și 3 115 cm^{-1} ν =CH din ciclu. Existența acestor benzi dovedește că spre deosebire de polimerii de FAc obținuți în cataliză acidă [29], ciclurile furanice nu au suferit nici o transformare în timpul formării polimerului.

În afara benzilor caracteristice ciclului furanic, în spectru au fost identificate și alte benzi care apar numai în polimer. Astfel în domeniul 3 279...3 571 cm^{-1} există o bandă largă dată de ν OH asociat, confirmată și de absorbțiile de la 1 147 cm^{-1} și 1 355 cm^{-1} date de δ C—OH, respectiv ν C—O din alcoolii terțiari.

Toate cele trei spectre prezintă absorbții în domeniile 2 841 cm^{-1} și 2 915 cm^{-1}, date de ν CH_2. Deoarece aceste benzi nu apar în spectrul FAc, se poate presupune că grupele CH_2 au apărut în timpul formării polimerului.

Banda de absorbție de la 1 705 cm^{-1} (ν C = O) indică prezența grupelor carbonil, ceea ce denotă că numai o parte din aceste grupe s-au transformat în grupe —OH, în timpul rezinificării. Diferența care apare în poziția acestei benzi în polimer față de monomer (1 670 cm^{-1}) constă în deplasarea cu 35 cm^{-1} către frecvențe mai mari, ceea ce sugerează întreruperea conjugării între grupa carbonil și ciclul furanic, provocată de desfacerea dublei legături etilenice.

În sprijinul acestei observații pledează și poziția benzii de absorbție ν C—O—C de la 1 166 cm^{-1}, care după cum a observat și H o l k i n [27], este foarte sensibilă în raport cu prezența sau absența conjugării, lipsa conjugării ducînd la o scădere a frecvenței, ceea ce se constată și în cazul de față.

În afară de aceste observații este de subliniat că banda ν =CH care apare net în FAc (3 000...3 070 cm^{-1}) nu se mai regăsește în spectrul polimerului de FAc obținut în cataliză alcalină.

3. Concluzii

Din rezultatele obținute se poate presupune că rezinificarea FAc pur în mediu alcalin conduce la un polimer, în structura căruia, pe de o parte se găsesc grupe —OH; CO; CH_2 și cicluri furanice, ca și în polimerii obținuți de Jyong Sup Shim și colaboratorii, iar pe de altă parte lipsesc dublele

legături etilenice, fapt care ar pleda şi pentru existenţa unei eventuale reticulări la nivelul acestora. Această reticulare nu este atît de avansată încît să ducă la polimeri insolubili.

Primită la 3 II 1970

Academia Republicii Socialiste România,
Institutul de Chimie macromoleculară „P. Poni",
Secţia de fizico-chimia moleculelor şi coloizilor,
Bucureşti

BIBLIOGRAFIE

1. Hachihama Y., Imoto M., Imai M., J. Soc. Chem. Ind., Japan, 1942, **45**, Suppl. binding, p. 404; C. A., 1950, **44**, p. 8859.
2. Mangini A., Andrisano R., Ann. Chim. Applicata, 1944, **24**, p. 47.
3. Ellis C., *The Chemistry of Synthetic Resins.* Vol. **I**, Ed. Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1935, p. 233.
4. Blyth J., Hofmann A. W., Ann., 1845, **53**, S. 289.
5. Harvey, M. T., Pat. USA 2 600 403 Febr. 16, 1952; C.A. 1952, **46**, p. 10690.
6. Harvey M. T., Pat. U.S.A. 2 600 764, June 17, 1952; C.A., 1952, **46**, p. 8898.
7. Harvey M. T., Pat. U.S.A. 2 738 338, 1956.
8. Harvey M. T., Pat. U.S.A. 2 780 614, Febr. 5, 1957.
9. Уткин Г. К., Гидролиз и лесохим. пром., 1960, **30**, стр. 2920.
10. Rosamilia P. L., Pat. U.S.A. 2 853 469-70, Sept. 24, 1958; C. A., 1959, **53**, p. 5760.
11. Уткин Г. К., Козлов Н. В., Изв. ВУЗ, Лесн. Ж., 1963, **6**, стр. 134.
12. Козлов В. Н., Уткин Г. К., Изв. ВУЗ, Лесн. Ж., 1963, **6** стр. 142.
13. Isăcescu D. A., Gavăt I., Stoicescu C., Vass C., Petruş I., Rev. Roum. Chim., 1965, **10**, p. 219; Stud. şi cerc. chim., 1965, **14**, p. 197.
14. Isăcescu D. A., Gavăt I., Ionescu I. V., Stoicescu C., Rev. Roum. Chim., 1965, **10**, p. 233.; St. şi cerc. Chim., 1965, **14**, p. 211.
15. Унгурян Н., *Исследование процесса образования полимеров на основе продуктов конденсации фурфурола и ацетона.* Автореферат, Хим.-Технол. Ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1959.
16. Isăcescu D. A., Ursu V., Rebedea I., Tomuş Fl., Anal. Univ. Buc., ser. şt. Naturii—Chimie, 1963, **14**, p. 87.
17. Каменский И. В., Итинский В. И., Корзенева Ю. И., Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., 1951, **2**, стр. 89.
18. Маматов Ю., Остер-Волков Н. Н., Галинская А. А., Пласт. массы, 1966, *6*, стр. 49.
19. Jyong Sup Shim, Kikuchi Sh., Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, p. 387; C. A. 1965, **63**, p. 10119.
20. Jyong Sup Shim, Kikuchi Sh., Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, **68**, p. 393; C. A., 1965, **63**, p. 10119.
21. Jyong Sup Shim, Kato H., Yoshinaga T., Kikuchi Sh., Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, **68**, p. 1002.
22. Jyong Sup Shim, Yoshinaga T., Kikuchi Sh., Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, **68**, p. 1009.
23. Jyong Sup Shim, Tsunoda T., Kikuchi Sh., Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, **68**, p. 1013.
24. Каменский И. В., Унгурян Н., Пласт. массы, 1960, *8*, стр. 17.
25. Avramescu F., Rev. Roum. Chim., 1968, **13**, p. 175.
26. Katritzky A. R., Logowski Y. M., J. Chem. Soc., 1959, p. 657.

27. Холькин Ю. И., Соловьев Л. С., Финкельштейн А. В., Пилинчюк Ю. С., *Спектроскопия. Методы и применение.* Изд. АН СССР, Сиб. отд., 1964, стр. 126.
28. Степень Р. А., *Изучение окисления фурфурола и фурилого спирта молекулярным кислородом.* Автореферат, Сиб. технол. ин-т, Красноярск, 1969.
29. Isăcescu D. A., Gavăț I., Ursu V., Rev. Roum. Chim., 1965, **10**, p. 237.

SUR LE MECANISME DE RÉACTION ET LA STRUCTURE DES POLYMÈRES DE FAc OBTENUS EN CATALYSE ALCALINE

(Résumé)

On a effectué une étude critique concernant le mécanisme de réaction et la structure des polymères de furfurol — acétone, obtenus en catalyse basique.

On présente les résultats de quelques tentatives en vue d'obtenir et de déterminer la structure à l'aide des spectres d'absorbtion en infrarouge des polymères pures sur base de monofurfurilidèneacétone (FAc).

La présence des groupes C=O, —OH et des cycles furaniques dans la structure de ces polymères, prouvée par la présence des bandes d'absorbtion en infrarouge, confirme en grande mesure la structure des polymères de furfurol—acétone proposée par Jyong Sup Shim et collaborateurs, tandis que l'absence des liaisons éthyléniques doubles mettent en évidence l'existence d'une eventuelle réticulation au niveau de celles-ci, sans conduire à des polymères insolubles.

Explications des figures

Fig. 1. — Variation de la viscosité spécifique à 30°C en fonction de la concentration de la solution de polymère furfurol—acétone [2]: *1* — polymère FA obtenu avec une solution de NaOH 50%, *2* — polymère FA obtenu avec une solution de NaOH 45%, *3* — polymère M obtenu avec une solution de NaOH 35%, *4* — polymère M obtenu avec une solution de NaOH 40%.

Fig. 2. — Spectres d'absorbtion en infrarouge dans le domaine 550...3 300 cm^{-1} (18,18... 3,3 μ) pour: *1* — le polymère FaAc obtenu avec NaOH 0,05 moles (P_1), *2* — polymère FAc obtenu avec NaOH 0,5 moles (P_2), *3* — le polymère FAc obtenu avec NaOH 5 moles P_3.

Fig. 3. — Spectres d'absorbtion en infrarouge dans le domaine 2 200...4 000 cm^{-1} (4,55... 2,5 μ) pour: *1* — le polymère FAc obtenu avec NaOH 0,05 moles (P_1), *2* — le polymère FAc obtenu avec NaOH 0,5 moles (P_2), *3* — le polymère FAc obtenu avec NaOH 5 moles (P_3).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 661.183.5; 679.862.5

STUDIUL PROPRIETĂŢILOR STRUCTURAL-ADSORBTIVE ALE UNOR DIATOMITE DIN DOBROGEA

DE

V. ABABI şi P. ONU

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Universităţii „Al. I. Cuza" din Iaşi, din 25—27 octombrie 1969

1. Introducere

Dezvoltarea diverselor domenii industriale ca şi cerinţele crescînde de puritate ale reactanţilor au făcut ca în ultimul timp să se acorde o importanţă din ce în ce mai mare adsorbenţilor naturali care găsesc o largă utilizare în procesele de separare a amestecurilor gazoase, de purificare şi uscare a gazelor, drept catalizatori sau ca materiale de construcţie. Între acestea, o deosebită importanţă o prezintă diatomitele, care prin compoziţia şi proprietăţile lor sînt analoage silicagelurilor.

Deşi s-a atras atenţia cu mult înainte asupra proprietăţilor de sorbţie şi înnălbire a diatomitelor, numai în ultimii ani au fost efectuate lucrări menite să ducă la o caracterizare mai completă a acestora [1]...[4].

Cu scopul cunoaşterii proprietăţilor şi a posibilităţilor pentru o mai bună valorificare a diatomitelor indigene, în prezenta lucrare au fost cercetate diatomitele din Dobrogea, regiunea Lespezi şi Adam-Clisi.

Din punct de vedere geologic, formaţiunea diatomitică din acea regiune aparţine sarmaţianului mediu. Orizontul diatomitic-bentonitic este alcătuit din diatomite şi subordonat, din argile bentonitice şi strate sau lentile de calcar. Grosimea orizontului diatomitic-bentonitic este de aproximativ 6...7 m (după M. Chiriac, 1955).

Probele au fost recoltate de către geologii M. Donos şi V. Donos cărora le aducem şi pe această cale viile noastre mulţumiri.

2. Partea experimentală

Pentru caracterizarea diatomitelor, pe lîngă analiza chimică s-au folosit: derivatografia, capacitatea de adsorbţie faţă de diverse substanţe, suprafaţa specifică ca şi distribuţia porilor.

a) *Compoziția chimică a diatomitelor*

Diatomitele sînt geluri naturale formate în special din SiO_2, care se găsește în cea mai mare parte sub formă de opal.

Argila care impurifică produsul natural este reprezentată prin minerale între care predomină: caolinitul, montmorillonitul și hidromicele.

Pentru determinarea cantitativă a SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 s-au folosit metodele clasice iar conținutul de CaO și MgO s-a determinat complexometric. În tabelul 1 sînt prezentate datele cu privire la compoziția chimică a diatomitelor cercetate.

Tabelul 1

Compoziția chimică a unor diatomite din Dobrogea, regiunea Lespezi și Adam Clisi

Nr. probei	Localizarea	Compoziția %					Pierderi la calcinare %
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
1	Valea Baciului; 4 km SV de satul Rassova	79,9	6,56	5,18	0,70	1,70	5,45
365	Adam Clisi; partea de SV (din galerie)	77,8	7,32	3,60	0,72	1,00	8,20
458	Adam Clisi; partea de Est (din haldă)	82,8	6,04	4,10	1,00	0,80	4,30
464	Dealul cimitirului (din afloriment)	78,4	7,41	4,30	0,57	2,12	5,50

După cum se constată din tabelul 1, diatomitele cercetate au un conținut ridicat de SiO_2 și un conținut relativ coborît de CaO și MgO. Atît conținutul de SiO_2 cît și cel al celorlalte componente majore se apropie mult de valorile indicate în literatură pentru sorbenți naturali similari. Pierderile la calcinare, care variază între 4,30 și 8,20%, sînt datorate pe de o parte substanțelor organice prezente în masa diatomitelor iar pe de altă parte, descompunerii carbonaților.

b) *Analiza derivatografică*

Pentru cunoașterea proprietăților diatomitelor s-au efectuat cercetări derivatografice menite să furnizeze date cu privire la pierderea apei precum și la unele fenomene fizice și chimice care pot avea loc la încălzirea treptată a probelor.

Pentru aceasta s-a folosit derivatograful tip Paulik-Erdey cu ajutorul căruia s-au înregistrat curbele DTG, DTA și TG, primele trei probe fiind

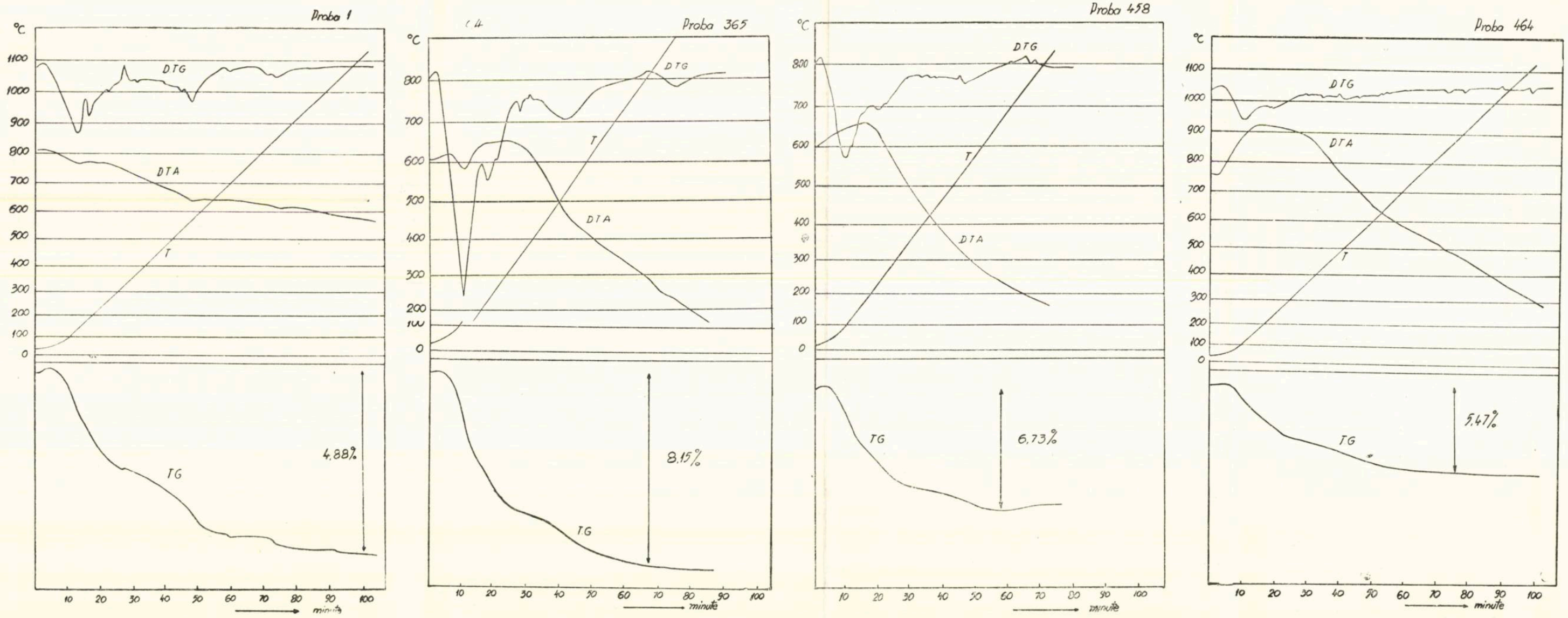


Fig. 1. — Derivatograme pentru diatomitele: *1*; *365*; *458*; *454*.

încălzite pînă la temperatura de 800°...900°C, iar proba nr. *464* pînă la 1 100°C, în ambele cazuri viteza de încălzire fiind de 13°C/min.

Pe derivatograme se evidențiază distinct trei procese endotermice corespunzătoare pierderii apei de suprafață, a apei interne și a apei de cristalizare.

În tabelul 2 sînt prezentate datele care indică temperatura minimă (T_{min}), temperatura maximă (T_{max}), temperatura la care viteza de pierdere în greutate este maximă și la care au loc procesele endotermice ($T_{v\,max}$), precum și pierderile în greutate (ΔG), înregistrate în limitele de temperatură între care au loc procesele amintite.

Tabelul 2

Proba	Procesul *I*				Procesul *II*			Procesul *III*			Total pierderi în greutate %
	T_{min} °C	T_{max} °C	T_{vmax} °C	ΔG	T_{max} °C	T_{vmax} °C	ΔG	T_{max} °C	T_{vmax} °C	ΔG	
1	30	175	135	1,64	320	200	1,17	800	570	2,07	4,88
365	30	220	125	4,22	360	235	1,77	—	530	2,16	8,15
458	30	205	100	4,00	355	230	1,48	660	550	1,25	6,73
464	30	200	110	2,20	360	225	1,37	—	520	1,90	5,47

În fig. 1 sînt prezentate derivatogramele stabilite pentru diatomitele cercetate.

După cum se constată, în cazul tuturor probelor cercetate apare vizibil primul efect endotermic între 100° și 138°C datorat pierderii apei de suprafață, apoi cel de al doilea efect endotermic, între 175° și 250°C, datorat pierderii apei interne și în fine, cel de al treilea efect endotermic, care se situează între 520° și 570°C și care corespunde pierderii apei de cristalizare.

Pe lîngă acestea, pe derivatograme se observă un efect exotermic între 320° și 520°C, care are loc cu o vizibilă pierdere în greutate și pe care îl presupunem ca fiind datorat descompunerii substanței organice, precum și un alt efect exotermic, care are loc între 760° și 810°C, fără pierdere în greutate, care este datorat unor modificări în structura cristalină. În cazul diatomitului nr. *464*, un efect exotermic, fără pierdere în greutate, are loc și la temperatura de 1 060°C, fiind datorat unor modificări ale stării cristaline a mineralelor.

Descompunerea carbonaților, fenomen ce are loc cu pierderea în greutate, este evidențiată în probele nr. *1*, *365* și *464* prin efectele endotermice existente la 840°; 880° și respectiv, 860°C.

c) *Capacitatea de adsorbţie şi suprafaţa specifică a diatomitelor*

Pentru caracterizarea proprietăţilor structural-adsorbtive ale diatomitelor un interes deosebit îl prezintă stabilirea izotermelor de adsorbţie şi determinarea suprafeţei specifice ale acestora. Stabilirea izotermei de adsorbţie—desorbţie a azotului la temperatura de—195°C pe diatomitul nr. *458*, care prin compoziţie şi proprietăţi este caracteristic acestei clase de sorbenţi, s-a efectuat cu ajutorul aparatului SORPTOMATIC DT So/la-E.

În fig. 2 este reprezentată grafic izoterma de adsorbţie—desorbţie pe diatomitul *458*, în abscisă înscriindu-se presiunea relativă p_a/p_0 iar în ordonată, volumul de azot adsorbit de către un gram diatomit, V_a/g.

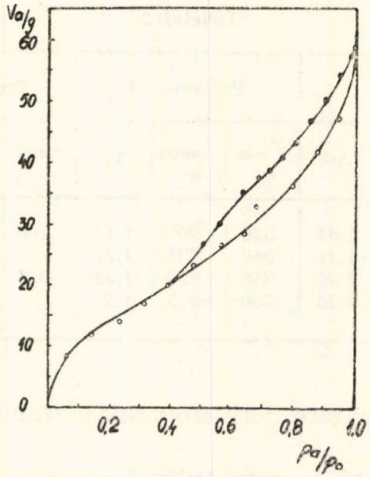


Fig. 2.—Izoterma de adsorbţie—desorbţie a azotului pe diatomitul nr. *458* la temperatura de — 195°C: o — izoterma de adsorbţie; ● — izoterma de desorbţie.

După cum se constată din diagramă, în conformitate cu clasificarea dată de A. V. Kiselev [5], diatomitul nr. *458* face parte din grupa adsorbenţilor cu structură de tipul *IV*, care se caracterizează prin o porozitate constituită din pori de diferite dimensiuni; alături de pori mici, adsorbenţii din această categorie posedă pori de trecere ca şi micropori.

Prezenţa porilor de dimensiuni diferite face ca izoterma de adsorbţie la valori mici ale presiunii relative, de ordinul 0,2...0,8, să aibă o creştere continuă, determinată de adsorbţia în strat polimolecular, în timp ce la valori ale presiunilor relative mai mari decît 0,8, ca urmare a unui proces de condensare ce are loc în interiorul microporilor, izoterma de adsorbţie să se apropie asimptotic de dreapta $p_a/p_0 = 1$.

Prezența fenomenului de histerezis indică comportarea diferită la adsorbție și desorbție a diatomitului și reprezintă în același timp o caracteristică în plus a adsorbanților de tipul structural *IV*.

Pe același diatomit s-a urmărit și adsorbția vaporilor de benzen și apă. Dinamica adsorbției vaporilor de benzen și de apă, la temperatura de 25 °C, s-a cercetat pe baza datelor obținute la determinarea suprafeței specifice după metoda propusă de către D. Smith și H. Green (1942), utilizată de noi într-o lucrare anterioară [6].

În fig. 3 se reprezintă grafic rezultatele obținute la adsorbția benzenului și a apei de către diatomitul *458*, trecîndu-se în abscisă timpul, în minute, iar în ordonată, volumul adsorbit de către un gram diatomit, V/g.

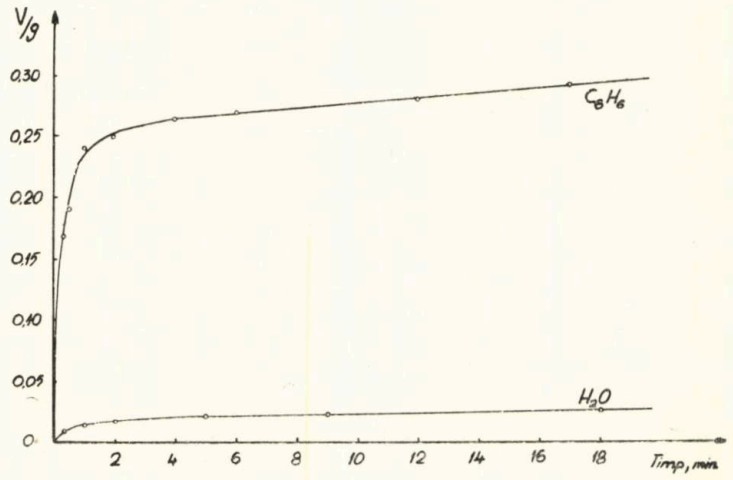


Fig. 3. — Dinamica adsorbției vaporilor de benzen și apă pe diatomitul nr. *458*.

După cum reiese din fig. 3, adsorbția crește la început cu o viteză relativ mare pentru ca după cîteva minute cantitatea adsorbită să varieze foarte puțin.

Din curbele de adsorbție se deduce că diatomitul are o capacitate de adsorbție mai mare față de benzen, ceea ce indică existența porilor intermediari și a macroporilor.

Adsorbția benzenului este mai ridicată și datorită condensării capilare a acestuia în porii cu dimensiuni mici, fapt care se confirmă și prin valoarea suprafeței specifice. Suprafața specifică a diatomitului *548*, calculată după metoda D. Smith și H. Green, pe baza adsorbției benzenului, este aproximativ de trei ori mai mare ca aceea calculată din adsorbția vaporilor de apă și care corespunde cu valoarea calculată prin metoda BET, anume de 54 m^2/g.

Suprafața specifică a diatomitelor cercetate s-a determinat pe baza adsorbției vaporilor de apă, cu ajutorul formulei:

$$S = C\frac{D_p}{m},$$

unde: S — suprafața specifică, [m²/g], D_p — variația presiunii, [mm], m — masa probei, [g], $C = 0{,}126$ — constanta aparatului.

Datele privind suprafața specifică a diatomitelor cercetate sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Suprafața specifică a diatomitelor

Diatomitul	Suprafața specifică m²/g	
	după metoda Smith-Green	după metoda BET
1	43,3	—
365	62,5	—
458	47,1	54,0
464	57,6	—

d) *Distribuția porilor*

Prima metodă generală de determinare a razei porilor, aplicată la diferiți adsorbanți, a fost elaborată de către E. P. Barret, L. G. Joyner și P. Halenda [7]. Metoda se bazează pe relația între izoterma de desorbție obținută la temperatura azotului lichid și distribuția porilor în funcție de raza acestora.

În tabelul 4 sînt prezentate date cu privire la unele caracteristici ale desorbției pe diatomitul *458*.

Tabelul 4

Caracteristici ale desorbției pe diatomitul 458

p_d/p_0	V_d/g cm³	ΔV cm³	r Å	$\Delta V/\Delta r$
0,98	56,0	0,00548	605,3	$30{,}2 \cdot 10^{-5}$
0,90	52,1	0,00602	122,0	$124{,}1 \cdot 10^{-5}$
0,85	46,9	0,00807	81,9	$20{,}1 \cdot 10^{-5}$
0,81	43,4	0,00538	65,0	$31{,}8 \cdot 10^{-5}$
0,76	40,9	0,00392	61,5	$29{,}0 \cdot 10^{-5}$

În tabelul 4 s-au utilizat următoarele notații: p_d/p_0 — presiunea relativă la desorbție, V_d/g — volumul de azot rămas adsorbit pe un gram adsorbent, la presiunea relativă corespunzătoare, [cm³], ΔV — variația volumului de azot condensat în capilarele adsorbentului, corespunzător presiunii relative, [cm³], r — raza efectivă a porilor, [Å].

După C. G. Shull [8], raza efectivă a porilor (r) poate fi considerată ca fiind suma dintre raza Kelvin r_K și grosimea stratului molecular l:

$$r = r_K + l.$$

Raza Kelvin s-a calculat cu ajutorul relației Kelvin specificată recent de către S. J. Greeg și K. S. W. Sing [9].

În fig. 4 se reprezintă curba de repartiție a microporilor pentru diatomitul *458*, trecîndu-se în abscisă mărimea razei porilor, r, iar în ordonată, raportul $\Delta V/\Delta r$.

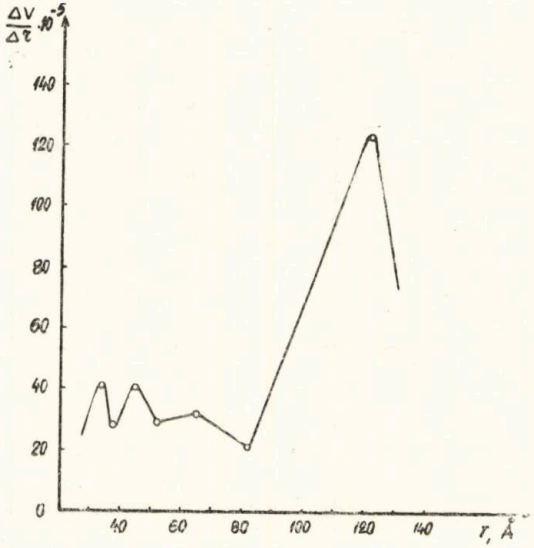


Fig. 4. — Distribuția microporilor pentru diatomitul *458*.

După cum se constată din diagramă, cea mai mare parte dintre micropori au raza de aproximativ 120 Å. Alături de micropori cu $r = 120$ Å, la porozitatea diatomitului contribuie în proporție mai mică micropori a căror rază efectivă este de 34 și respectiv de 45 Å.

Pentru cunoașterea distribuției porilor cu raza de 75...75 000 Å, s-a folosit un porozimetru cu mercur model AG/65.

Presupunînd că porii au formă cilindrică, s-a calculat raza acestora cu ajutorul relației dată recent de către A. Guyer Jr., B. Böhlem și A. Guyer [10]:

$$r = \frac{75\,000}{p},$$

unde p—presiunea aplicată [kg/cm²].

În tabelul 5 sînt prezentate datele obținute pentru diatomitele cercetate.

Tabelul 5

Distribuția macroporilor în diatomite

p at	r Å	log r	*1*		*365*		*458*		*464*	
			vol. %	$\frac{\Delta V}{\log r}$	vol. %	$\frac{\Delta V}{\log r}$	vol. %	$\frac{\Delta V}{\log r}$	vol. %	$\frac{\Delta V}{\log r}$
20	3 500	3,544	5,47	1,54	8,53	2,40	11,02	3,10	8,90	2,51
60	1 500	3,176	8,21	2,58	21,34	6,71	9,55	3,00	8,90	2,80
100	750	2,875	32,87	11,43	26,82	9,32	30,88	10,74	40,07	13,93
200	355	2,574	23,74	9,22	17,07	6,63	24,26	9,42	11,84	4,59
300	250	2,397	8,21	3,42	7,31	3,04	8,08	3,36	5,34	2,22
400	187	2,273	7,30	7,21	3,04	1,33	5,88	2,58	6,23	2,74
500	150	2,176	3,65	1,67	3,65	1,67	2,20	1,01	3,56	1,63
600	125	2,096	1,36	0,64	2,43	1,15	1,83	0,87	8,67	1,27
700	107	2,029	1,82	0,89	8,43	1,19	2,57	1,26	2,22	1,09
800	93	1,971	3,19	1,61	1,82	0,90	1,10	0,05	6,67	3,38
900	83	1,920	1,36	0,70	2,61	1,26	0,73	0,38	1,06	0,50
1000	75	1,875	2,73	1,45	3,04	1,62	1,83	0,97	2,49	1,32

Cu ajutorul datelor din tabelul 5, în fig. 5 și 6 s-au construit curbele de distribuție cumulativă a volumului macroporilor pentru diatomitele *1* și *458* și respectiv, *365* și *464*.

Analizînd distribuția macroporilor după volumul ocupat de aceștia, se constată următoarele.

a) Diatomitele cercetate conțin un procent mare de pori a căror rază are mărimea cuprinsă între 250 și 1 500Å; cea mai mare parte dintre acestea au raza de 750 Å.

b) În funcție de conținutul procentual al porilor cu raza de 760 Å, diatomitele se situează în ordinea:

$$458 > 1 > 464 > 365.$$

Partea din stînga a curbelor de distribuție indică prezența microporilor. Pe diagramă se observă prezența unui procent ridicat de micropori cu raza de 120 Å în cazul diatomitului *458*.

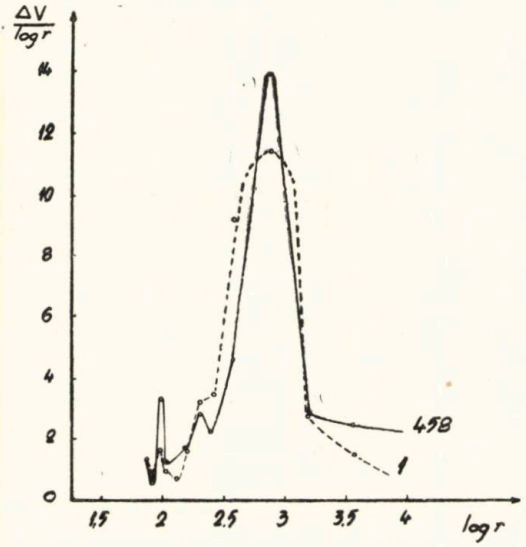


Fig. 5. — Distribuția volumului macroporilor în diatomitele *1* și *458*.

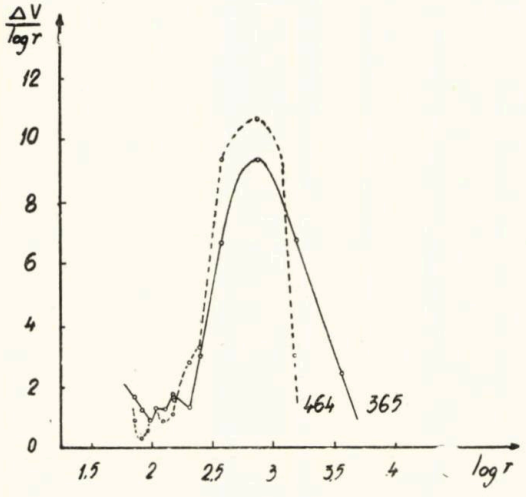


Fig. 6. — Distribuția volumului macroporilor în diatomitele *365* și *464*.

Pe baza datelor de mai sus se poate conchide că structura poroasă a diatomitelor este determinată în special de porii căror rază este cuprinsă între 250 și 1 500 Å. Această distribuție a porilor explică în același timp suprafața relativ mică a diatomitelor cercetate.

e) *Adsorbția acizilor organici și a coloranților de către diatomite în stare naturală și activate*

Pentru a obține date suplimentare asupra porozității diatomitelor, a fost cercetată capacitatea de adsorbție a acestora față de substanțe cu molecule de diferite mărimi. În acest scop au fost folosiți la adsorbție acizii acetic și propionic ca și albastrul de metilen și roșul de Congo. Concentrația inițială a soluțiilor apoase de acid acetic și propionic a fost de 17,1 mM/l și respectiv, 12,9 mM/l iar a coloranților a fost de 35‰.

Adsorbția s-a cercetat la temperatura de 21 °C. Cantitatea de substanță adsorbită s-a determinat, în cazul soluțiilor de acizi organici, prin titrare, iar în cazul coloranților, pe cale colorimetrică. În tabelul 6 sînt prezentate datele privitoare la capacitatea de adsorbție a diatomitelor în stare naturală.

Tabelul 6

Capacitatea de adsorbție a diatomitelor în stare naturală

Substanța supusă adsorbției	Cantitatea adsorbită de către diatomitele:			
	1	*365*	*458*	*464*
Acid acetic, [mM/g]	0,04	0,09	0,06	0,07
Acid propionic, [mM/l]	0,04	0,09	0,16	0,06
Albastru de metilen, [mg/g]	15,80	16,85	23,60	21,70
Roșu de Congo, [mg/g]	8,43	1,17	4,83	8,43

Pentru a analiza efectul activării termice asupra capacității de adsorbție, probele de diatomit au fost în prealabil calcinate pînă la temperatura de 750 °C, timp de două ore.

Tabelul 7

Capacitatea de adsorbție a diatomitelor în stare activată

Substanța supusă adsorbției	Cantitatea adsorbită de către diatomitele:			
	1	*365*	*458*	*464*
Acid acetic, [mM/l]	0,75	0,96	1,05	0,96
Albastru de metilen, [mg/g]	16,75	23,14	19,28	16,60
Roșu de Congo, [mg/g]	20,32	25,88	11,10	15,66

În tabelul 7 sînt prezentate datele cu privire la capacitatea de adsorbţie a diatomitelor în stare activată.

Analizînd datele din tabelele 6 şi 7 se constată o capacitate de adsorbţie redusă a diatomitelor faţă de acizii organici şi o adsorbţie destul de ridicată faţă de coloranţi. Adsorbţia roşului de Congo de către diatomite în stare naturală este mai redusă ca aceea a albastrului de metilen. Această inversiune în adsorbţia coloranţilor se datoreşte faptului că roşul de Congo are o moleculă mai mare ca aceea a albastrului de metilen.

Activarea termică a diatomitelor conduce la o mărire a porilor, ceea ce creşte capacitatea de adsorbţie a acestora faţă de coloranţi. Pe baza adsorbţiei acizilor organici şi a coloranţilor se poate conchide că în diatomitele în stare naturală există pori de diferite dimensiuni cu un procent coborît de pori mici şi un procent ridicat de pori intermediari.

Această concluzie este în deplină concordanţă cu datele obţinute anterior la adsorbţia azotului, a vaporilor de benzen şi de apă şi cu cele obţinute în legătură cu distribuţia porilor după mărimea razei acestora.

3. Concluzii

Cercetarea proprietăţilor structural-adsorbtive ale unor diatomite din Dobrogea a condus la următoarele concluzii.

1. Diatomitele din regiunea Adam Clisi-Lespezi (Dobrogea) sînt formate în cea mai mare parte din silice ($SiO_2.xH_2O$), la care se adaogă ca impurităţi: argilă, cenuşă vulcanică, carbonaţi de calciu şi magneziu precum şi alte componente.

2. Suprafaţa specifică a diatomitelor, determinată pe calea adsorbţiei azotului şi a vaporilor de apă, variază între 43,4 şi 62,5 m^2/g. Valoarea relativ scăzută a suprafeţei specifice se explică prin predominarea în special a macroporilor.

3. Distribuţia porilor după dimensiuni indică existenţa în diatomite a unui procent ridicat de micropori cu raza de 120 Å şi a unui număr apreciabil de pori intermediari cu raza de 750 Å.

4. Datele privind porozitatea diatomitelor cercetate sînt în concordanţă cu rezultatele obţinute la adsorbţia de către diatomite, în stare naturală, a acizilor organici şi a coloranţilor.

5. Activarea termică la 750°C a diatomitelor conduce la o creştere a proporţiei de pori cu dimensiuni mari, ceea ce face posibilă adsorbţia într-o mai mare măsură a coloranţilor sau şi a altor substanţe cu molecule mari.

Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Котелков Н. З., ЖПХ, 1952, **XXV**, стр. 168.
2. Слисаренко Ф. А., Тимофеева Е. М., Сорокин С. И., Забелин В. А., ЖПХ, 1957, **XXX**, стр. 1127.

3. Слисаренко Ф. А., Забелин В. А., Тимофеева Е. М., Кляев В. И, ЖПХ, 1965, **XXXVIII**, стр. 2430.
4. Kirk R. E., Othmer D. E., *Encyclopedia of Chemical Technology*. New-York, 1950. **V**, p. 33.
5. Киселев А. В., ЖФХ, 1949, **XXXIII**, стр. 452.
6. Ababi V., Onu P., An. şt. ale Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, S. I, Chim., 1968, **XIV**, p. 217.
7. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P., J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 373.
8. Shull C. G., J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, pp. 1405, 1410.
9. Greeg S. J., Sing K. S. W., *Adsorption Surface Area and Porosity*. Acad. Press, London—New-York, 1967.
10. Guyer A. Jr., Bohlem B., Guyer A., Helv. Chim. Acta., 1959, **42**, S. 2103.

SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURAL-ASORPTIVES DE CERTAINES DIATOMITES DE DOBROUDJA

(Résumé)

L'étude des propriétés structural-adsorptives de certaines diatomites de Dobroudja (R.S. Roumanie) a conduit aux conclusions suivantes:

1. Les diatomites étudiées sont constituées surtout de silice ($SiO_2 \cdot x\,H_2O$) auquelle s'ajoute des quantités variables d'argile, de carbonates de calcium et magnésium et d'autres composants.

2. La surface spécifique des diatomites, déterminée par l'adsorption de l'azote et des vapeurs d'eau, varie entre 43,4 et 62,5 m^2/g. La valeur relativement réduite de la surface spécifique est due à la prépondérance des micropores dans les diatomites.

3. La distribution des pores d'après les dimensions indique la présence dans les diatomites d'un pourcentage élevé des micropores qui ont le rayon de 120 Å et aussi des pores intermédiares qui ont le rayon de 750 Å.

4. Les données concernant la porosité des diatomites sont en concordance avec les résultats obtenus à l'adsorption des acides organiques et des colorants.

5. Les diatomites activées à la température de 750°C présentent une capacité d'adsorption élevée par rapport aux colorants et les autres substances avec de grandes molécules.

Explications des figures

Fig. 1. — Dérivatogrammes pour les diatomites: *1*; *365*; *458* et *464*.
Fig. 2. — L'isotherme d'adsorption—désorption de l'azote sur le diatomite *458* à la température de — 195 °C: o — isotherme d'adsorbtion, ● — isotherme de désorption.
Fig. 3. — Dynamique de l'adsorption des vapeurs de benzène et d'eau sur le diatomite *458*.
Fig. 4. — Distribution des pores dans le diatomite *458*.
Fig. 5. — Distribution du volume des macropores dans les diatomites *1* et *458*.
Fig. 6. — Distribution du volume des macropores dans les diatomites *365* et *464*.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. D. 581.192 ; 546.18

LA DISTRIBUTION DU PHOSPHORE DANS LES DIVERS ORGANS DES PLANTES

PAR

CHIRIL POPESCU et IULIA AFUSOAE

1. Introduction

Le phosphore représent l'un des éléments très importants pour la vie des plantes. Bien qu'il s'accumule surtout dans les fruits et dans les semences, le phosphore se trouve aussi dans des autres organes des plantes en importantes quantités. D. Bouma [2] constate qu'aux plantes de trèfle le phosphore s'accumule dans les premières phases de végétation dans les racines et puis effectue une migration vers les tiges et les feuilles. L. Roux [9] observe que dans les racines des plantes d'orge s'accumule plus de phosphore que dans les feuilles, dans les premières phases de végétation. Chez de certaines espèces de plantes l'absorbtion du phosphore est très lente dans les premières phases de végétation. Ainsi M. E. Skarascia et ses collaborateurs [10] montrent que dans les premières jours de végétation le cotonnier absorbe très peu de phosphore et à peine environ 2 mois après la raréfication l'absorbtion s'intensifie d'une manière sensible. M. E. Tyskiewicz [11] constate que les plantes d'orge absorbent très vite le phosphore du sol, le metabolise dans les racines et d'ici effectue une très lente migration vers les parties aériennes de la plante. C. Y. Asher et Y. F. Loueragan [1] constatent que les racines synthétisent moins de substance sèche que les tiges, et c'est pourquoi dans une phase plus avancée de végétation, le phosphore effectue une migration dès les racines vers les tiges. B. C. Loughman [4] montre que la migration du phosphore dès les racines vers les parties aériennes dépend en grande mesure de la nature des composés organiques avec lesquels reactionne le phosphore dans les racines.

La quantité de phosphore absorbée par la plante depend de l'espèce, de la fertilité du sol, des conditions climatériques, etc. Compte tenu que dans les conditions pédo-climatiques de la Moldavie on n'a pas effectué des recherches de la sorte, et le phosphore accumulé dans les parties souterraines des plantes présente une remarquable importance pour les cultures qui poussent dans les années suivantes sur la même place, nous nous sommes proposés d'étudier la variation du contenu en phosphore chez quelques espèces de plantes, dans diverses phases de végétation. On a employé les espèces les plus répendues à savoir : maïs, tournesol, betterave, pomme de terre, etc.

2. Méthode de travail

Les expériences ont été organisées en 1967 à Jassy, sur tchérnozyiom de début dégradé qui contenait 0,15% phosphore et 0,27% azote. Chez des certaines parcelles on a appliqué comme engrais du superphosphate en dose de 30 g/m². L'ensemencement des plantes a été effectuée à l'époque et à la distance indiquée, et pendant la végétation ont été appliqués les travaux habituels pour l'entretien des cultures.

On a employé les sortes suivantes : betterave à sucre—Bod 165, pomme de terre — Bucur, maïs — HD-208, tournesol — VNIIMK-8931, haricot de Moldavie, soya — Mandarin, pois — Victoria 163. À des intervalles de 15 jours environ on a récolté 3...5 plantes entières de chaque espèce, on a éloigné la terre qui était sur les racines et on a déterminé le phosphore de divers organs, d'après la méthode décrite par D. N. Fogg et N. T. Wilkinson [3].

3. Les résultats obtenus et leurs interprétation

Les résultats des analyses (fig. 1...7) montrent que le contenu des plantes en phosphore varie beaucoup selon l'espèce et l'organe étudié, la phase de végétation, les conditions climatiques etc. Ainsi chez la pois on a trouvé, dans toutes les déterminations, plus de phosphore dans les parties souterraines des plantes et moins dans les parties aériennes.

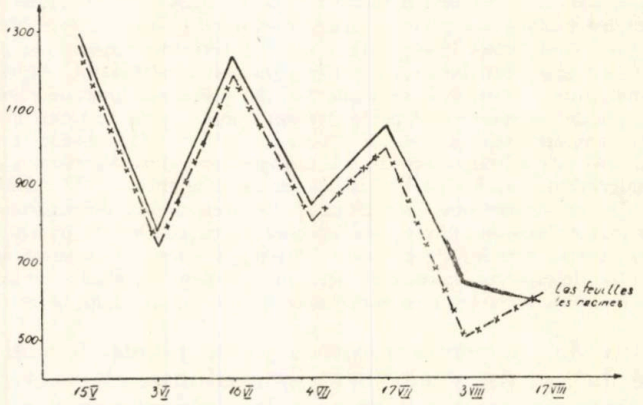


Fig. 1. — Le contenu en phosphore de divers organes de la betterave.

Chez la betterave, seulement à la dernière détermination (de 17 août) les feuilles étaient un peu plus riches en phosphore que les parties souterraines. Chez la soya et le tournesol, seulement au mois d'août les parties souterraines ont un contenu plus réduit en phosphore que celles aériennes.

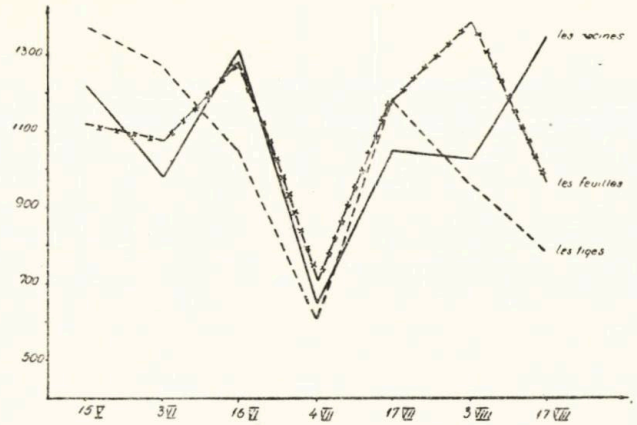


Fig. 2. — Le contenu en phosphore de divers organes de la pomme de terre.

Fig. 3. — Le contenu en phosphore de divers organes de la tournesol.

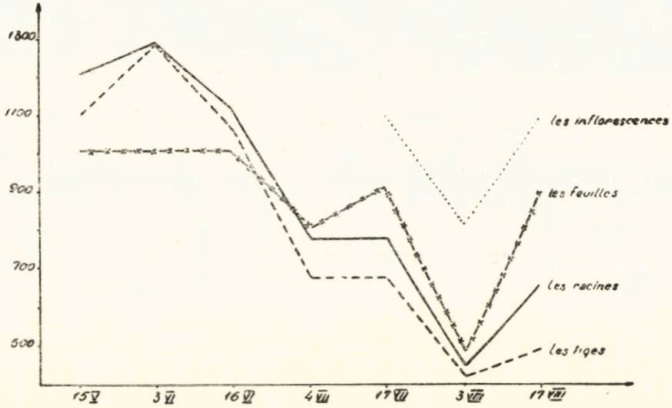


Fig. 3. — Le contenu en phosphore de divers organes du maïs.

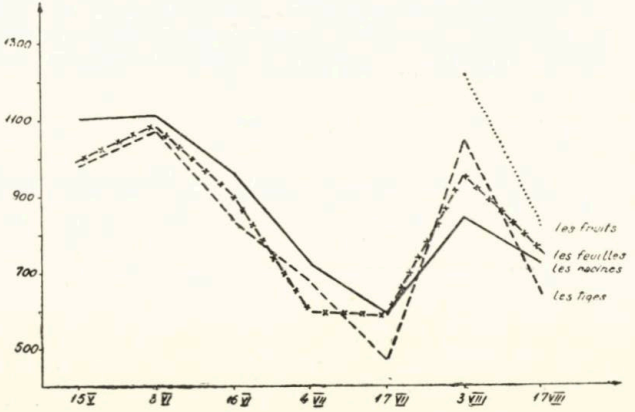


Fig. 5. — Le contenu en phosphore de divers organes de l'haricot.

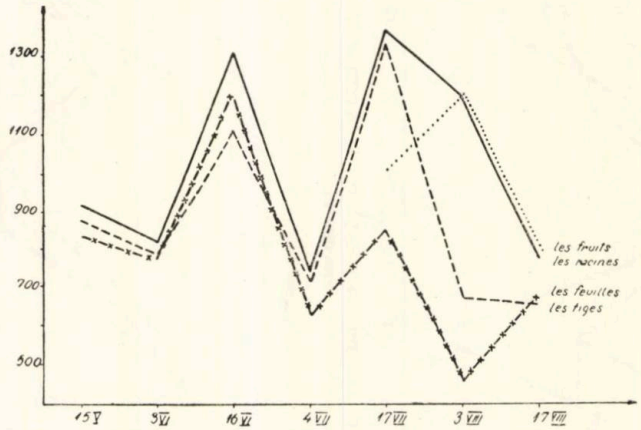


Fig. 6.— Le contenu en phosphore de divers organes de la soya.

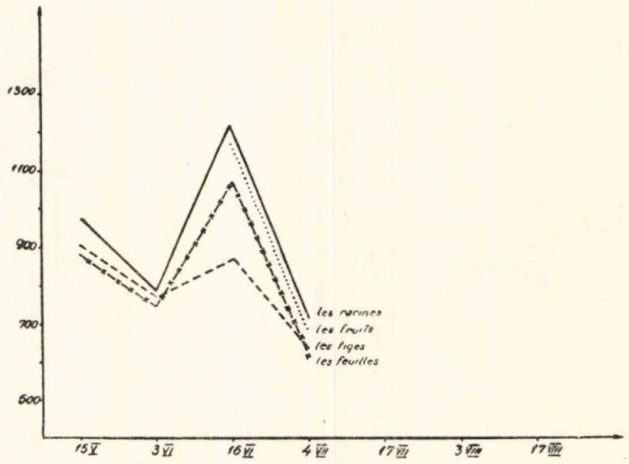


Fig. 7. — Le contenu en phosphore de divers organes de la pois.

Les plantes d'haricot et de maïs contiennent aussi plus de phosphore dans leurs parties souterraines, aux premières phases de végétation, jusqu'au mois de juillet.

Chez la pomme de terre il n'est pas possible de remarquer une accumulation du phosphore en grande quantité seulement dans des certaines organes.

Donc il résulte que, bien que les racines des plantes servent pour la plupart des espèces, comme organes de passage pour les substances minérales vers leurs parties aériennes, même aux premières phases de végétation s'accumulent dans les racines et à la base de la tige d'importantes quantités de phosphore qui puis effectuent une migration vers les parties aériennes.

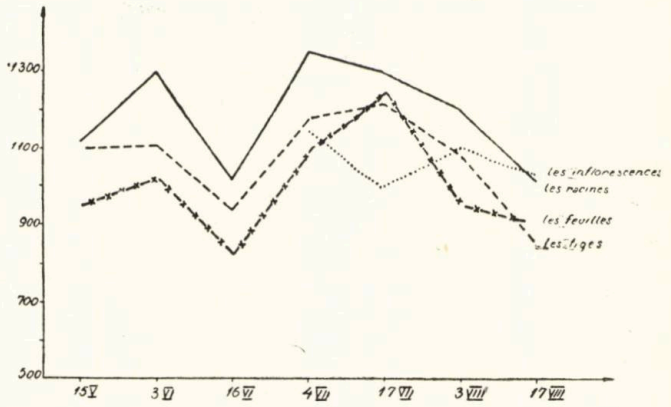


Fig. 8. — Le contenu en phosphore de divers organes de la tournesol traiteé avec des engrais.

L'accumulation du phosphore en grande quantité dans les parties souterraines des plantes, dans les premières phases de végétation, présente une certaine importance du point de vue pratique, car si ces plantes sont récoltées avant d'arriver à la maturité, restent dans le sol d'importantes quantités de phosphore dans les racines et à la base de la tige.

Des recherches effectuées par l'un des auteurs [5]...[8] montrent que le maïs et la vesce commune, engressées avec du superphosphate et récoltés à la floraison comme des plantes fourragères laissent le sol enrichi en phosphore et préparent très bien le terrain pour les céréales. Les légumes cultivées en vue de récolter leurs grains : pois, haricot et soya, s'avèrent de très bons précurseurs pour des céréales lorsqu'elles reçoivent des engrés phosphatiques. C. Y. Asher et Y. E. Loueragan (*op. cit.*), comme D. Bouma (*op. cit.*) constantent que de certaines espèces de trèfle, luzerne et lupin accumulent beaucoup de phosphore dans les racines au commencement de la végétation. Il en résulte que les légumes ont en général la propriété d' accumuler beaucoup de phosphore dans leurs parties souterraines dans les premières phases de végétation.

Chez le maïs et le tournesol s'accumulent aussi d'importantes quantités de phosphore dans l'inflorescence et chez les légumes dans le fruit. Les tiges de tournesol contiennent aussi assez de phosphore, et les feuilles de maïs ont un contenu relativement élevé en phosphore jusqu'à la moitié du mois d'août.

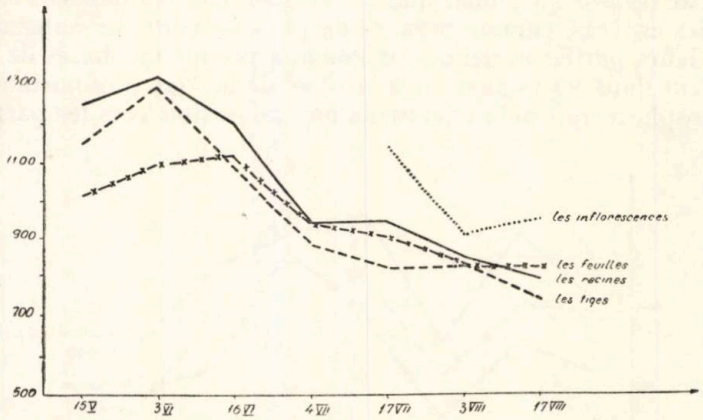


Fig. 9. — Le contenu en phosphore de divers organes du maïs traité avec des engrais.

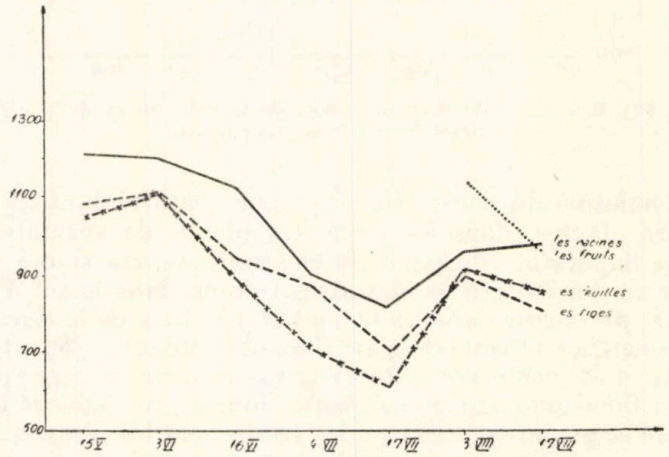


Fig. 10. — Le contenu en phosphore de divers organes de l'haricot traité avec des engrais.

Chez la betterave, le pois et le maïs on remarque, d'une façon évidente, une baisse du contenu en phosphore dans tous les organs au fur et à mesure que la plante vieillit.

Dans les fig. 8...10 on représente le contenu en phosphore de quelques plantes cultivées sur un terrain où l'on a appliqué du superphospate.

Chez ces plantes aussi, on constate une accumulation de grandes quantités de phosphore dans leurs parties souterraines, par rapport aux parties aériennes.

La quantité de phosphore accumulée dans divers organes de la plante est plus grande que chez celles cultivées sur un terrain qui n'a pas été engraissé avec du superphosphate. Il en résulte donc que par l'application des engrais avec du phosphore, on détermine pas seulement l'augmentation de la récolte des fruits et des semences, mais aussi l'accumulation de plus grandes quantités de phosphore surtout dans les parties souterraines des plantes.

4. Conclusions

a) La quantité de phosphore qui s'accumule en divers organes des plantes dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, du contenu en phosphore du sol, de la clime etc.

b) Chez de certaines espèces étudiées (maïs, tournesol, betterave, pois, haricot et soya) la phosphore s'accumule en grande quantité dans les premières phases de la végétation dans les parties souterraines des plantes. Après la floraison des plantes, le phosphore effectue une migration vers les fleurs et les fruits. Si l'on récolte ces plantes pendant la floraison, restent dans le sol d'importantes quantités de phosphore dans les parties souterraines des plantes.

c) Les plantes cultivées sur un terrain engraiseé avec du superphosphate, accumulent dans les organs souterrains et dans les parties aériennes des quantités plus grandes de phosphore.

d) Chez des certaines espèces (la pomme de terre) on ne peut pas remarquer une accumulation du phosphore en quantité plus grande dans les parties souterraines.

Reçue le 4 IX 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de la lutte contre l'érosiou
du sol et d'agriculture

BIBLIOGRAPHIE

1. Asher C. Y., Loneragan Y. F., *Response of Plants to Phosphate Concentration in Solution Culture — Growth and Phosphorus Cantent.* Soil Science, 1967, **103**, *4.*
2. Bouma D., *Absorbtion et distribution des éléments nutritifs dans le trèfle souterrain en cours de quérison après une période de troubles nutritifs.* Austr. J. Biol. Sci., 1967, p. 20.
3. Fogg D. N., Wilkinson N. T., *The Colorimetric Determination of Phosphorus.* The Analyst, 1958, **83**.
4. Loughman B. C., *Rapport entre le mécanisme d'absorption et d'utilisation, du phosphore par des cultures d'orge et le transfert ultérieur de cet élément dans les parties aériennes.* Phosphore et agriculture, 1967, *46.*
5. Popescu C., *Influenţa superfosfatului asupra producţiei la grîu, ovăzul şi orzul cultivate după borceag.* An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 1960, s. II, **VI.**

6. Popescu C., *Comportarea fasolei îngrășată cu superfosfat ca premergătoare pentru cereale.* St. și cerc. șt., Biologie și științe agr., Acad. R.P.R., filiala Iași, 1960, **XI**, *2.*
7. Popescu C., *Comportarea soiei îngrășată cu superfosfat ca premergătoare pentru cereale.* Lucr. șt. Inst. Agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iași, 1960.
8. Popescu C., *Influența superfosfatului asupra producției la cerealele cultivate după mazăre.* St. și cerc. șt., Biologie și științe agr., Acad. R.P.R., filiala Iași, 1961, **XII**, *1.*
9. Roux L., *Les phosphates condensés en nutrition minérale. Apport d'un polyphosphate de potassium très condensé en culture hydroponique d'orge.* Ann. de phys. végétale, 1968, **10**, *2.*
10. Scarascia M. E., Venezian E., Picciurro G., *Dinamica dell' assorbimenta dei fosfati nella concimazione d'impianta du cotogno.* Agrochimica, 1967, **XI**, *3.*
11. Tyskiewicz M. E., *Recherches avec l'aide de* P^{32} *sur le métabolisme, l'accumulation et la migration de l'ion* PO_4''' *dans la plante.* Assoc. intern. d'Études Phosphatières, III-ème Congres intern., Biarritz, 1958, Justus von Liebig Verlag, Darmstadt, p. 91,

REPARTIȚIA FOSFORULUI ÎN DIFERITE ORGANE ALE PLANTELOR

(Rezumat)

Experiențele au fost organizate pe cernoziom incipient, degradat, cu un conținut în fosfor de 0,15% și în azot de 0,27%. La unele parcele s-a aplicat ca îngrășământ superfosfat. S-au cultivat mai multe specii de plante și în diferite faze de vegetație s-au recoltat probe și s-a determinat fosforul din organele aeriene și subterane ale plantelor.

Cantitatea de fosfor care s-a găsit în diferite elemente ale plantelor diferă după specie, vîrsta plantei, conținutul în fosfor al solului etc. La porumb, floarea-soarelui, sfeclă, mazăre fasole și soia, fosforul se acumulează în cantitate mare, în primele faze de vegetație, în părțile subterane ale plantelor, iar după înflorire fosforul migrează către flori și fructe.

Plantele cultivate pe teren îngrășat cu superfosfat, acumulează în diferitele lor organe cantități mai mari de fosfor.

Recoltînd plantele la înflorire rămîn în sol însemnate cantități de fosfor în organele lor subterane.

La cartof nu s-a putut remarca o acumulare a fosforului în cantități mai mari în părțile subterane.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale sfeclei.
Fig. 2. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale cartofului.
Fig. 3. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale florii-soarelui.
Fig. 4. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale porumbului.
Fig. 5. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale fasolei.
Fig. 6. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale soiei.
Fig. 7. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale mazărei.
Fig. 8. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale florii-soarelui tratată cu îngrășăminte.
Fig. 9. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale porumbului tratat cu îngrășăminte.
Fig. 10. — Conținutul în fosfor al diferitelor organe ale fasolei tratată cu îngrășăminte.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 577.1

ASUPRA DEGRADĂRII GLUCIDELOR ÎN ORGANISMELE VII

DE

MIRCEA IONESCU

Membru corespondent al Academiei
Republicii Socialiste România

Glucidele au în organism în primul rînd rolul de substanţe producătoare de energie; în acest scop ele suferă în organism mai întîi procese de degradare hidrolitică (dacă se găsesc ca poliglucide) la monozaharide şi apoi procese de degradare respiratorie a monozaharidelor formate.

Degradarea respiratorie a glucidelor în organismele vii — microorganisme, plante, animale — are loc atît în prezenţa oxigenului atmosferic (în aerobioză), cît şi în absenţa lui (în anaerobioză).

Procesele respiratorii aerobe ale organismelor superioare duc mai ales la arderea completă a zaharului, pînă la formare de CO_2 şi H_2O. În respiraţia organismelor superioare asistăm însă şi la procese de combustie incompletă a zaharului, datorită fie pătrunderii mai grele a oxigenului în ţesuturi, fie incapacităţii organismului de a-l folosi complet, din care cauză limitează combustia la o anumită etapă a procesului catabolic. Ca rezultat al acestei arderi incomplete a zaharului se formează diferiţi acizi organici ca acidul acetic, citric, izocitric, oxal-succinic, alfa-ceto-glutaric, succinic, fumaric, malic, oxalacetic, sau a altor acizi ca acidul glicolic, glioxilic, oxalic sau tartric, itaconic etc.

Şi unele microorganisme folosesc în actul lor respirator oxigenul liber atmosferic pentru degradarea zaharului. Astfel bacteriile oxidative acetice oxidează alcoolul etilic şi tot astfel zaharul la acid acetic, pe care-l pot arde şi complet pînă la CO_2 şi H_2O. Zaharul poate fi degradat încă de numeroase microorganisme aerobe ca *Mucor solonifer*, *Aspergillus*, *Rhisopus*, ciuperca *Citromyces Pfeferianus*, mucegaiul *Sterigmatocystis nigra*, *Penicillium* etc.

Ca rezultat al degradării aerobiotice a zaharului de diferitele microorganisme aerobe, se formează diferiţi acizi organici, asemănători acelora enumeraţi mai sus, care iau naştere în procesele de combustie incompletă a zaharului în cazul organismelor superioare.

Sînt unele microorganisme ca drojdiile de exemplu, care trăiesc în mod obişnuit în lipsa aerului, degradînd zaharul anaerobiotic la alcool etilic, dar care pot prin aclimatizare să respire şi aerobiotic, să ardă complet zaharul pînă la $CO_2 + H_2O$, tot aşa cum o fac în aerobioză şi organismele superioare.

Plantele şi animalele pot degrada însă glucidele şi în lipsa oxigenului atmosferic, în procese respiratorii anaerobiotice, pentru a da naştere la acid lactic în cazul contracţiei muşchiulare, sau la alcool etilic în cazul asfixierii plantelor sub apă.

Numeroase microorganisme pot degrada zaharul şi în lipsa oxigenului liber, în anaerobioză, pentru a da naştere la alcool etilic (drojdiile), la acid lactic (*Streptococcus lactis*), la acid butiric, la acetonă şi alcool butilic (*Amylobacter butilicus*, *Granulobacter pectinovorum*), la acetonă şi alcool etilic (*Bacterium macerans*), la acid acetic şi propionic, la acid formic (*Bacterium Coli*, *Bacterium Typhi*) etc.

Din examinarea comparativă a acestor diferite procese respiratorii desprindem următoarele concluzii:

1. Procesele de degradare respiratorie a glucidelor manifestă o pronunţată diversitate, fie că sînt provocate de microorganisme sau de organisme superioare, fie că au loc în aerobioză sau în anaerobioză.

2. Procesele de degradare anaerobă, respectiv acelea de degradare aerobă, provocate de organismele superioare, sînt asemănătoare acelora provocate de microorganisme. Microorganismele degradează deci în acelaşi fel zaharul ca şi organismele superioare, cînd se găsesc în aceleaşi condiţii de viaţă.

3. Unul şi acelaşi organism este capabil să degradeze în mod diferit acelaşi zahar, după condiţiile în care el este pus să trăiască.

Un acelaşi organism poate deci degrada zaharul şi în aerobioză şi în anaerobioză. Acest fapt duce în mod necesar la ideea că mecanismul chimic al degradării zaharului în aceste două procese nu este diferit în mod esenţial şi urmează deci cel puţin în parte acelaşi drum; aceasta deoarece unul şi acelaşi organism nu poate fi înzestrat cu mijloace diferite de degradare a uneia şi aceleiaşi substanţe, ale unuia şi acelaşi zahar.

4. Un acelaşi produs de degradare al zaharului, — ca acidul acetic de exemplu, — se poate forma atît în aerobioză cît şi în anaerobioză. Din această cauză procesele respiratorii aerobiotice nu pot fi total diferite de cele anaerobiotice, aceste două tipuri de procese de degradare respiratorie fiind asemănătoare, cel puţin parţial din punct de vedere chimic.

5. Substanţele rezultate în procesele de degradare respiratorie anaerobiotică a zaharului (ca alcoolul etilic, aldolul, acidul butiric, acetona şi alcoolul butilic şi tot astfel acidul lactic şi propionic etc.) sînt genetic înrudite, avînd aceeaşi origină cu substanţele rezultate în procesele de degradare respiratorie aerobiotică a zaharului (ca acidul acetic, citric, cis-aconitic, izocitric, oxal-succinic, ceto-glutaric, succinic, fumaric, malic, oxal-acetic, glicolic, glioxilic, oxalic, tartric, itaconic etc.). Ele se formează fie în urma unor procese de reducere, de oxido-reducere, de condensare etc. (în degradarea anaerobă), fie în urma unor procese oxidative etc. (în degradarea aerobă) a uneia şi aceleiaşi substanţe — aldehida acetică, care la rîndul ei ia naştere prin decarboxilarea acidului piruvic ce se formează în degradarea iniţială a zaharului.

Această fază de degradare a zaharului la acidul piruvic, numită faza de inducţie, — de explozie a moleculei de zahar — este comună tuturor proceselor de degradare aerobiotică şi anaerobiotică a oricărui organism.

Acidul piruvic, format în faza de inducţie, suferă în o fază ulterioară o serie de transformări chimice, a căror natură şi direcţie depinde în primul rînd de condiţiile aerobe sau anaerobe în care trăieşte organismul şi, în al doilea rînd, de particularităţile specifice fiecărui organism, particularităţi determinate de dezvoltarea istorică a acelui organism.

În aerobioză, acidul piruvic, prin decarboxilare oxidativă, duce la formarea acidului acetic, şi mai departe la convertirea oxidativă progresivă

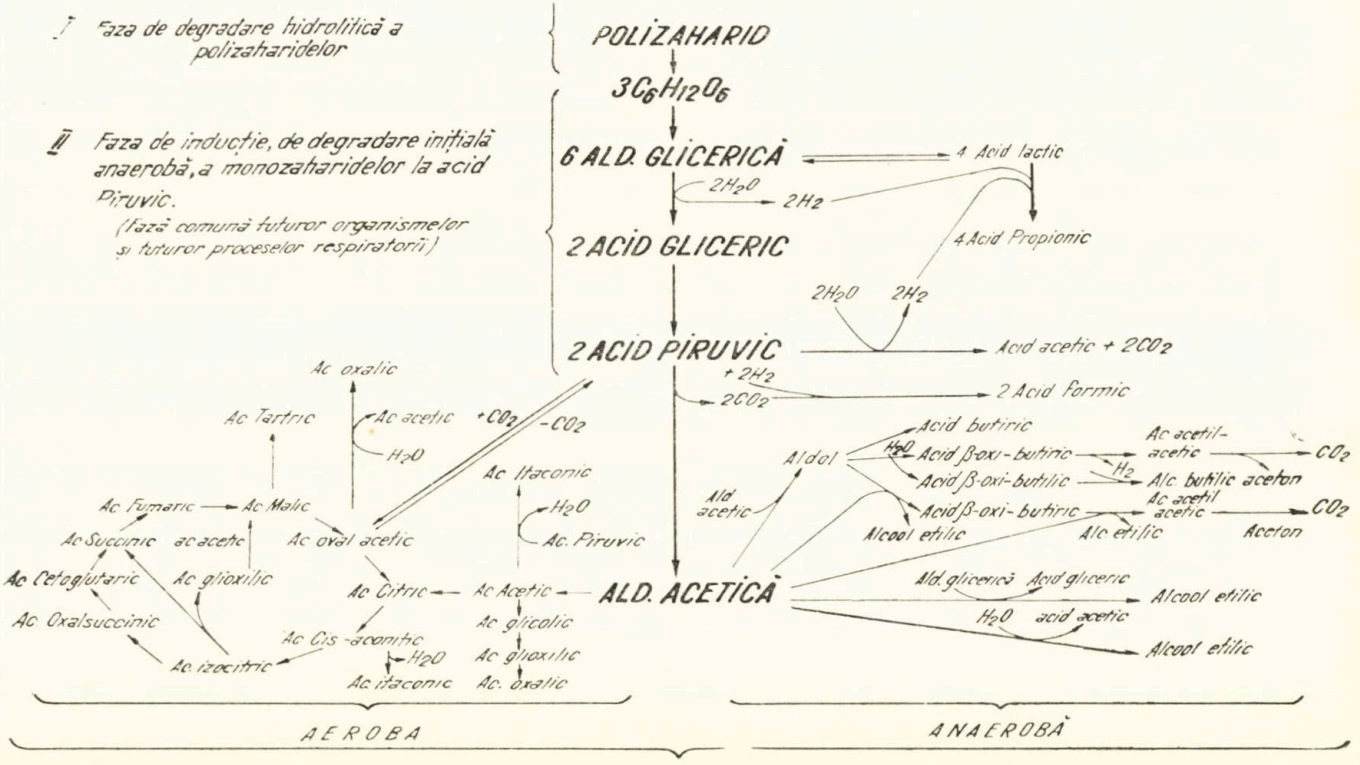

I Faza de degradare hidrolitică a polizaharidelor
II Faza de inducție, de degradare inițială anaerobă, a monozaharidelor la acid Piruvic.
(fază comună tuturor organismelor și tuturor proceselor respiratorii)
POLIZAHARID
3C6H12O6
6 ALD. GLICERICĂ
4 Acid lactic
2H2O
2H2
2 ACID GLICERIC
4 Acid Propionic
2H2O
2H2
2 ACID PIRUVIC
Acid acetic + 2CO2
+2H2
2CO2
2 Acid Formic
Ac oxalic
Ac Tartric
Ac acetic
+CO2
-CO2
H2O
Ac Itaconic
H2O
Ac. Piruvic
Ac Fumaric
Ac Malic
Ac Succinic
ac acetic
Ac oxal acetic
Ac Cetoglutaric
Ac glioxilic
Ac Citric
Ac Acetic
Ac Oxalsuccinic
Ac Cis-aconitic
Ac glicolic
Ac izocitric
H2O
Ac glioxilic
Ac itaconic
Ac. oxalic
Aldol
Acid butiric
H2O
Acid β-oxi-butiric
Ac acetil-acetic
CO2
Acid β-oxi-butilic
H2
Alc. butilic
aceton
Ald acetic
Acid β-oxi-butiric
Ac acetil acetic
CO2
Alcool etilic
Alc etilic
Aceton
ALD. ACETICĂ
Ald. glicerică
Acid gliceric
Alcool etilic
H2O
acid acetic
Alcool etilic
AEROBA
ANAEROBĂ
III Faza (etapa) ulterioară de degradare a acidului Piruvic

Fig. 1

a acestuia la diferiţii acizi organici văzuţi mai sus, pînă la combustia completă a zaharului la $CO_2 + H_2O$.

În anaerobioază, acidul piruvic, respectiv aldehida acetică, prin convertire oxido-reductivă, duce, după eventuală decarboxilare, la alcool etilic sau alţi alcooli, respectiv la acid formic, acetic, propionic, butiric etc. arătaţi mai sus.

În degradarea zaharului, primele două etape sau faze de degradare — faza de degradare hidrolitică a polizaharidelor şi cea de degradare a monozaharidelor rezultate la acid piruvic—sînt deci comune tuturor proceselor respiratorii. Cea de a treia etapă — ulterioară — este diferită, după cum degradarea are loc în aerobioză sau anaerobioză, adică după cum procesul de degradare este de oxidare sau de reducere (de oxido-reducere) şi după cum acest proces este provocat de un organism sau altul, diferit unul de altul mai ales prin echipamentul enzimatic de care dispune.

Cu toată această diversitate sub care apar procesele respiratorii, deosebirea între ele nu este deci fundamentală, substanţele ce iau naştere în fiecare caz în parte fiind în strînsă legătură şi avînd un acelaşi mecanism de formare, diferenţele dintre ele neintervenind decît la sfîrşitul acestui mecanism unic de degradare, în etapa ulterioară ; aceste diferenţe apar prin urmare în final şi nu de la începutul desfăşurării proceselor de degradare respiratorie, început care este acelaşi pentru totalitatea acestor procese şi care determină atît legătura cît şi unitatea lor. Diferenţele dintre diferitele procese respiratorii nu reprezintă prin urmare decît modificări ultime, neesenţiale, ale unui acelaşi proces de degradare unic, silit să se adapteze condiţiiilor de viaţă în care este pus organismul să existe. Aceste diferenţe care apar în etapa ulterioară sînt datorite faptului că în aerobioză procesul oxidativ nu se poate petrece totdeauna complet, pentru un motiv sau altul, iar în anaerobioză, pentru că lipsind oxigenul liber, procesele devin oxido-reductive şi deci limitate.

Legătura ca şi unitatea acestor diferite procese respiratorii este arătată în schema generală din fig. 1.

* * *

Procesele fermentative fac parte integrantă din procesele respiratorii, deoarece ele nu reprezintă în realitate decît fie procese de degradare anaerobă provocate de organismele vii, astfel cum au fost definite prima dată de Pasteur, fie procese de degradare aerobă şi anaerobă, provocate de către microorganisme. Procesele fermentative formează şi ele din această cauză o aceeaşi unitate cu restul proceselor respiratorii (cu procesele respiratorii aerobe ale organismelor superioare).

Teoria pasteuriană — care afirmă că ţesuturile vii pot să-şi procure energia fie prin oxidaţie, fie prin fermentaţie (prin degradare anaerobă) şi că prezenţa sau absenţa oxigenului determină procesul pe care ţesutul îl va folosi—este perfect justă. Concepţia care afirmă însă că fermentaţia şi respiraţia formează două mecanisme „esenţial distincte" de eliberare a energiei chimice nu o socotim valabilă. În fermentaţii zaharul este degra-

dat, ca în orice proces respirator, după un același mecanism, care se întrerupe și care deci nu se desăvîrșește fie din lipsa oxigenului, fie din insuficiența lui, fie din incapacitatea unui organism de a-l folosi; din această cauză drumul parcurs în degradarea progresivă a zaharului se întrerupe sau deviază către sfîrșitul lui, atunci cînd condițiile de mediu intervin. După cum procesul de degradare a zaharului este mai mult sau mai puțin înaintat, cantitatea de energie care se dezvoltă este mai mare sau mai mică; după cum produsele de degradare ale zaharului sînt mai mult sau mai puțin oxidate, cantitatea de energie calorică care se dezvoltă este și ea mai mare sau mai mică.

Această întrerupere a procesului de degradare progresivă a zaharului are loc nu numai în anaerobioză ci și în prezența oxigenului atmosferic, nu numai la unele microorganisme (cum sînt bacteriile acetice sau diferite mucegaiuri), ci și la organisme superioare, astfel cum am văzut în cazul formării acizilor organici în plantele superioare.

Procesele fermentative nu pot fi considerate prin urmare decît tot ca procese respiratorii de degradare a zaharului, după un același mecanism care se desfășoară în etape, dar incomplet, adică nu pînă la mineralizarea completă a zaharului ($CO_2 + H_2O$).

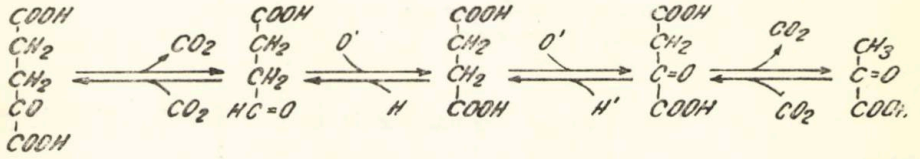
Degradarea incompletă a zaharului — care are loc de exemplu în cazul fermentației aerobe și anaerobe a microorganismelor, ca și în cazul formării acizilor organici în organismele superioare — aduce deci organismului un aport mai redus de energie, cu atît mai mic cu cît produsele de degradare ale zaharului sînt mai puțin oxidate.

Din cauză că are loc după un același mecanism chimic, degradarea anaerobă poate fi înlocuită în actul respirator cu aceea aerobă. Pasteur a observat încă din 1861 că în condițiuni de aerobioză celulele de drojdie degradează o cantitate de glucoză mai mică decît în anaerobioză. Acest fenomen, numit „efect Pasteur", a fost găsit în cazul tuturor microorganismelor facultativ anaerobiotice. El este considerat ca un proces de inhibare a glicolizei anaerobe de prezența oxigenului; noi credem însă că el trebuie considerat ca un proces de depășire a acestei glicolize, deoarece glucoza, fiind folosită cu un randament mai mare, consumul ei necesar e mai mic.

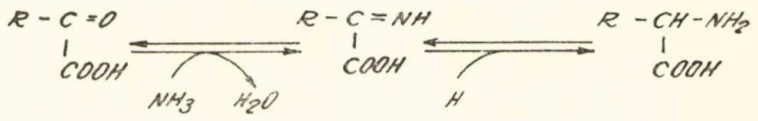
Efectul Pasteur este datorit deci unei reacții de înlocuire a glicolizei anaerobe, cu glicoliza aerobă în actul respirator al unui organism. Această înlocuire — care reprezintă în realitate un proces mai înaintat de degradare a zaharului, de trecere de la degradarea lui anaerobă la degradarea aerobă — trebuie considerată ca un proces mai economic de recuperare a energiei, deoarece prin degradarea lactică, respectiv alcoolică de exemplu se eliberează numai 48 kcal, respectiv 24 kcal, pe cînd prin degradarea oxidativă totală (la $CO_2 + H_2O$) se eliberează 674 kcal.

Degradarea incompletă a zaharului constituie deci un proces mai puţin perfect de obţinere a energiei decît degradarea respiratorie aerobă, care duce la oxidarea totală a zaharului pînă la mineralizare (pînă la $CO_2 + H_2O$); dar rolul glucidelor în organism nu este numai de material stric energogenerator.

În procesele de degradare respiratorie incompletă a zaharului ia naştere de exemplu şi acidul piruvic, oxal-acetic şi alfa-cetoglutaric; în organism acidul alfa-cetoglutaric poate trece în acid succinic, şi acesta poate trece apoi în acid oxal-acetic şi piruvic:



Acidul piruvic, acidul oxal-acetic şi acidul alfa-cetoglutaric astfel formaţi sînt esenţialii precursori ai amino-acizilor ce se formează în organism prin sinteză endogenă, într-un proces de aminare reducătoare şi care duc la formarea materiei proteice:

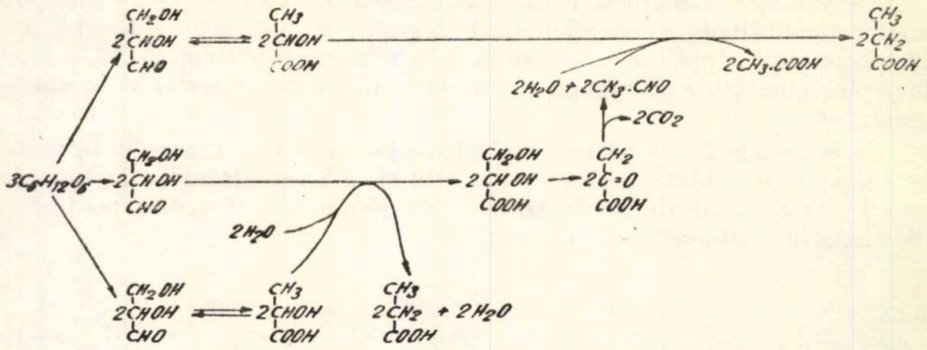


Procesul de aminare reducătoare al cetoacizilor nu reprezintă în realitate decît procesul invers al dezaminării oxidative al amino-acizilor. Dar în acest proces reversibil pot apare noi aminoacizi pe contul acelor cetoacizi a căror origină este glucidică.

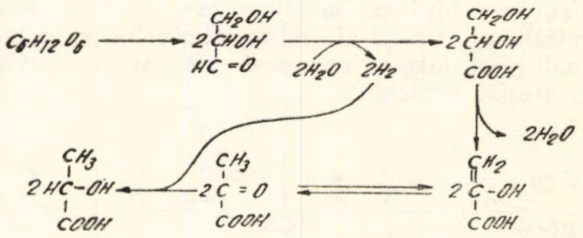
În afara obţinerii energiei, organismul are nevoie deci să folosească glucidele şi pentru necesităţile de construcţie anatomică a celulei şi ţesuturilor, utilizînd cu ajutorul produselor de degradare incompletă a zaharului, diferite substanţe ca amino-acizi hormoni etc.

* * *

Această concepţie unitară de încadrare a tuturor proceselor de degradare respiratorie a glucidelor ne permite să putem întrevedea şi calea ce tebuie urmată în explicarea şi stabilirea mecanismului chimic al unui proces respirator. Urmînd această cale, mecanismul chimic necunoscut al fermentaţiei aceto-propionice a zaharului, poate fi exprimat, după părerea noastră, în felul următor:



Zaharul, prin dezaldolizare, dă naștere la 6 molecule de aldehidă glicerică, care în parte (4 molecule) trece în acid lactic:



Alte două molecule de aldehidă glicerică se oxidează pe contul apei la acid gliceric, într-un fenomen de oxido-reducere, în care acceptorul de hidrogen este jumătate din acidul lactic format. Acidul gliceric astfel format trece apoi succesiv la acid piruvic și aldehidă acetică, care se oxidează pe contul apei la acid acetic într-un proces oxido-reductiv, în care acceptorul de hidrogen este cealaltă jumătate a acidului lactic format, care trece și el la acid propionic.

Acest mod în care preconizăm că are loc mecanismul chimic al susnumitei fermentații este în plin acord cu datele stoechiometrice pe baza cărora s-a stabilit ecuația chimică ce exprimă bilanțul femomenului:

$$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3 . CH_2 . COOH + 2CH_3 . COOH + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Dacă nu ținem seama de această concepție unitară a proceselor respiratorii, nu putem stabili nici mecanismul chimic al unui astfel de proces și nici exprimarea lui corectă; astfel de exemplu, procesul degradării zaharu-

lui la acid acetic este dat în felul următor: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3.COOH$. Cu acest mod de exprimare nu se acordă însă nici caracterul aerob al fermentaţiei acetice şi nici bilanţul acestui proces.

Primită la 24 I 1970

Institutul agronomic „N. Bălcescu", Bucureşti

BIBLIOGRAFIE

1. Auerman L. I., *Tehnologia panificaţiei*. Ed. Tehn., Buc., 1960
2. Buruiană L., *Curs de chimie biologică*. Atelierele de material didactic ale Inst. agron. „N. Bălcescu", Buc., 1961.
3. Chirilei H., *Fiziologia plantelor*. EDP, Buc., 1964.
4. Florkin M., *Introduction à la biochimie générale*. Ed. Masson et Cie, Paris, 1946.
5. Frolov A. M., Bagreev, *Chimia vinului*. Ed. Tehn., Buc., 1955, (trad. din l. rusă).
6. Genevois L., *Traité de Chimie Biologique*. Presses Universitaires, Paris, 1963.
7. Ionescu M., *Biochimia agricolă*. Ed. Ceres, 1970.
8. Karlson P., *Biochimie*. Ed. Doin, Paris, 1964.
9. Kretovici V. L., *Bazele biochimiei plantelor*. Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1960, (trad. din l. rusă).
10. Maximov, *Fiziologia plantelor*. Ed. Did., Buc., 1950, (trad. din l. rusă).
11. Neniţescu C. D., *Tratat elementar de chimie organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.
12. Pasteur L., *Le Vin*. Paris, 1870.
13. Pasteur L., *La Bière*. Paris, 1871
14. Polonowski M., *Biochimie Médicale*. 5-e éd., Masson et Cie, Paris, 1952.
15. Pop E., Sălăgeanu N., Peterfi Şt., Chirilei H., *Fiziologia plantelor*. Ed. Did., Buc., 1966.
16. Soru E., *Biochimie medicală*. Ed. Med., Buc., 1963.
17. van Laer M. H., *La Chimie de Fermentation*. Ed. Masson et Cie, Paris, 1953.
18. Vasilescu B. I., *Enzimele*. Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1961.
19. Voicu I., *Microbiologie şi fermentaţiuni*. Ed. fac. de ştiinţe, Buc., 1932.

SUR LA DÉGRADATION DES GLUCIDES DANS LES ORGANISMES VIVANTS

(Résumé)

Les glucides sont dégradées partiellement dans les organismes vivants en différentes substances organiques qui déterminent ainsi une divérsité de processus respiratoires. Cette diversité est dûe aux coinditions de milieu différentes et à la nature de l'organisme.

Malgré leur diversité, les différents processus respiratoires accusent une unité remarquable, étant liés par un mécanisme chimique de dégradation du sucre semblable; ce mécanisme se développe en étapes, les mêmes au début des processus de dégradation, les différences n'intervenant qu'ultérieurement lorsque — en aérobiose — le processus oxidatif ne peut pas s'effecteur complètement pour un motif ou un autre, ou lorsque — en anaérobiose — en manquant l'oxygène libre les processus deviennent oxydo-réducteurs et limités.

Les processus fermentatifs sont de nature respiratoire et constituent une même unité avec les processus de dégradation respiratoire des organismes supérieurs. Par conséquant la conception selon laquelle la fermentation et la respiration représentent deux mécanismes „essentiellement distincts" d'élibération de l'énergie, n'est pas correcte.

Il en resulte que la dégradation anaérobe (glycolise anaérobe) peut être substituée dans l'acte respiratoire avec celle aérobe (effet Pasteur).

Cette substitution est considérée comme un processus d'inhibition de la glycose anaérobe par la présence de l'oxygène, ce qui n'est pas correcte.

La dégradation partielle du sucre représente en effet un processus moins économique d'obtenir l'énergie, mais le rôle des glucides dans l'organisme n'est pas seulement de matériel strictement énergogénérateur, mais en même temps de matériel de construction de l'édifice anatomique des tissus ; d'ici en résulte l'importance de la dégradation partielle.

La conception unitaire de dégradation du sucre dans les processus respiratoires indique la voie qu'on doit suivre dans l'établissement du mécanisme chimique de chaque processus respiratoire.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA III

ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI XX), вып. 1–2, 1970

СЕКЦИЯ III

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА. ЭЛЕКТРОНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION III

ELECTRICAL ENGINEERING. ELECTRONICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 621 — 83 : 621.31.3

CONSIDERAȚIUNI ASUPRA POSIBILITĂȚILOR DE REGLARE A VITEZEI UNUI GRUP DE DOUĂ MOTOARE ASINCRONE FUNCȚIONÎND COAXIAL

DE

N. V. BOȚAN, LEOPOLD SEBASTIAN și EUGEN BALABAN

Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" din București, din 21—29 mai 1966

1. Introducere

Tendința de a se extinde folosirea motoarelor asincrone în cazul unor acționări electrice reglabile a dus la imaginarea unor sisteme de acționare cu grupuri de motoare asincrone cu dublă alimentare. Dintre acestea, sistemul cu două motoare asincrone cuplate coaxial dintre care unul cu stator decalabil, și-a găsit aplicare la acționarea mașinilor de lucru la care cuplul rezistent variază în funcție de viteză, cum ar fi de exemplu la acționarea ventilatoarelor sau a pompelor centrifuge de putere ridicată. Avantajele acestui sistem de acționare față de alte sisteme cunoscute constă în posibilitatea reglării line a vitezei, randament ridicat și comandă simplă.

2. Bazele teoretice

În cele ce urmează se stabilesc bazele teoretice ale unui asemenea sistem de acționare și totodată se examinează unele cazuri particulare, care derivă din sistemul inițial, în vederea extinderii domeniului de utilizare practică a acestuia.

Schema principială a sistemului de acționare este indicată în fig 1. Statoarele celor două motoare sînt alimentate în paralel la aceeași rețea, iar rotarele sînt legate în opoziție, prin intermediul unei rezistențe R, respectîndu-se succesiunea fazelor.

Reglarea vitezei în acest caz se bazează pe principiul introducerii în rotorul unei mașini asincrone a unei tensiuni electromotoare exterioare de aceeași frecvență cu tensiunea electromotoare rotorică proprie sE_2.

În cazul considerat, în rotorul motorului asincron *I* se introduce tensiunea electromotoare rotorică a motorului *II*, care are statorul decalabil, iar în rotorul acestuia din urmă se introduce tensiunea electromotoare rotorică a motorului *I*. Egalitatea frecvențelor rezultă din faptul că cele două motoare sînt identice, au același număr de poli și fiind cuplate coaxial vor avea aceeași alunecare *s*.

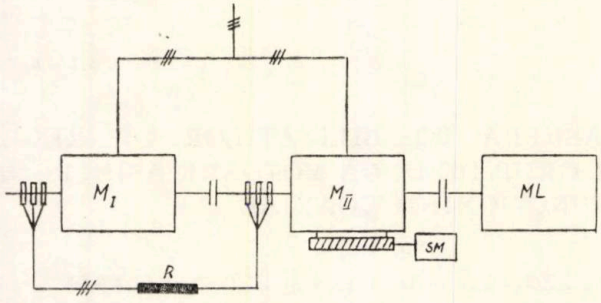


Fig. 1

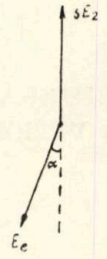


Fig. 2

Să considerăm pentru început cazul cînd peste tensiunea electromotoare proprie sE_2 a unei mașini asincrone, fazorul căreia se consideră ca fazor de referință (fig. 2), se suprapune o tensiune electromotoare exterioară E_e, decalată înainte față de prima cu un unghi $\pi - \alpha$. În acest caz se poate scrie :

$$s\bar{E}_2 = sE_2, \tag{1}$$

$$\bar{E}_e = E_e e^{j(\pi-\alpha)} = E_e (-\cos\alpha + j\sin\alpha). \tag{2}$$

Menționăm că unghiul α se va considera pozitiv dacă tensiunea electromotoare E_2 rămîne în urmă față de E_e.

Atunci curentul din rotorul mașinii asincrone este

$$\bar{I}_2 = \frac{s\bar{E}_2 + \bar{E}_e}{\bar{Z}_{2s} + \bar{Z}_e}, \tag{3}$$

unde $\bar{Z}_{2s} = r_2 + jx_2 s$ reprezintă impedanța fazei rotorului mașinii asincrone, iar $\bar{Z}_e = r_e + jx_e s$ — impendața sursei tensiunii electromotoare exterioare. Rezultă, prin urmare, că

$$\bar{I}_2 = \frac{sE_2 + E_e(-\cos\alpha + j\sin\alpha)}{R_2 + jX_2 s}, \tag{4}$$

unde

$$R_2 = r_2 + r_e \quad \text{iar} \quad X_2 = x_2 + x_e. \tag{5}$$

Punînd în evidență componentele activă și reactivă ale curentului rotoric, se obține

$$I_2 = I_{2a} + jI_{2r} = \frac{sE_2 R_2 + E_e X_2 s \sin\alpha - E_e R_2 \cos\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2} + \tag{6}$$

$$+ j\,\frac{E_e R_2 \sin\alpha + E_e X_2 s \cos\alpha - s^2 E_2 X_2}{R_2^2 + X_2^2 s^2}.$$

Cuplul dezvoltat de maşina asincronă în acest caz este

$$M = k_m \Phi I_2 \cos\psi_2 = k_m \Phi I_{2a} = k_m \Phi \frac{sE_2 R_2 + E_e X_2 s \sin\alpha - E_e R_2}{R_2^2 + X_2^2 s^2}. \tag{7}$$

Pentru a determina valoarea produsului $k_m \Phi$, considerăm cazul motorului asincron în funcţionare normală, pentru care se ştie că cuplul dezvoltat de motor se poate scrie:

$$M_N = \frac{2M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} = k_m \Phi I_{2aN} = k_m \Phi \frac{sE_2 r_2}{r_2^2 + x_2^2 s^2}, \tag{8}$$

unde s-a notat: M_N — cuplul motorului în funcţionare normală, M_{kN} — cuplul critic al acestuia în funcţionare normală şi s_{kN} — alunecarea critică în condiţiile specificate mai sus.

Rezultă prin urmare că

$$k_m \Phi = M_N \frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{sE_2 r_2} = \frac{2M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} \frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{sE_2 r_2}. \tag{9}$$

Revenind la motorul alimentat în rotor cu o tensiune electromotoare exterioară (relaţia (7)), se poate scrie:

$$M = \frac{2M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} \frac{sE_2 R_2 + E_e X_2 s \sin\alpha - E_e R_2 \cos\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2} \frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{sE_2 r_2}. \tag{10}$$

Notînd

$$m = \frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{R_2^2 + X_2^2 s^2} \quad \text{şi} \quad q = \frac{E_e}{E_2} \tag{11}$$

rezultă că:

$$M = \frac{2M_{kN}\, m}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} \left(\frac{R_2}{r_2} + q \frac{X_2}{r_2} \sin\alpha - \frac{q}{s} \frac{R_2}{r_2} \cos\alpha \right), \tag{12}$$

sau

$$M = \frac{2M_{kN}\, s_{kN}\, m [R_2/r_2 + q\,(X_2/r_2)\, \sin\alpha]\, s}{s_{kN}^2 + s^2} - \frac{2M_{kN}\, s_{kN}\, mq\,(R_2/r_2) \cos\alpha}{s_{kN}^2 + s^2}. \tag{13}$$

Se observă că dacă $\alpha = \pm \pi/2$, atunci

$$M = \frac{2M_{kN}\, m\,(R_2/r_2 \pm q\, X_2/r_2)}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} = \frac{2M_k'}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}, \tag{14}$$

iar pentru $\alpha = 0$ sau $\alpha = \pi$

$$M = \frac{2M_{kN}\, m\, R_2/r_2}{s/s_{kN} + s_{kN}/s} + \frac{2M_{kN}\, s_{kN}\, m\, q\, R_2/r_2}{s/s_{kN} + s_{KN}/s}. \tag{15}$$

În cazul cînd tensiunea electromotoare exterioară se obține de la rotorul celei de a doua mașini asincrone, cu statorul decalabil, problema capătă un aspect particular, pe care îl examinăm în cele ce urmează.

2.1. Cazul a două motoare identice alimentate la tensiuni diferite

Să considerăm pentru început că cele două motoare avînd caracteristici identice, au statoarele alimentate la tensiuni diferite. În această situație, în rotorul mașinii *I* acționează tensiunea electromotoare proprie $E'_{2s} = sE'_2$ și tensiunea electromotoare exterioară $E'_e = sE''_2$, egală cu tensiunea electromotoare proprie a celei de a doua mașini, dar diferită de a primei ca urmare a faptului că cele două mașini sînt alimentate cu tensiuni diferite în statoare.

În mod analog, în rotorul mașinii *II* acționează tensiunea electromotoare proprie $E''_{2s} = sE''_2$ și tensiunea electromotoare exterioară $E''_e = sE'_2$, egală cu tensiunea electromotoare proprie a primei mașini.

În această situație, ținînd seama de considerentele prezentate anterior, rezultă că raportul q devine:

$$q' = \frac{E'_e}{E'_2} = s\frac{E''_2}{E'_2} = sk, \text{ unde } k = \frac{E''_2}{E'_2}. \tag{16}$$

De asemenea, acum $R_2 = 2r_2 = 2r_{2m} + R$ și $X_2 = 2x_2$, iar

$$m = \frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{R_2^2 + X_2^2 s^2} = \frac{1}{4}. \tag{17}$$

Prin urmare cuplul dezvoltat de motorul *I* este

$$M_I = \frac{M'_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left(1 - k\cos\alpha + k\frac{x_2}{r_2}s\sin\alpha\right). \tag{18}$$

În această relație M'_{kN} este cuplul critic al motorului *I*, în cazul funcționării normale, corespunzător unei anumite tensiuni de alimentare în stator.

Pentru a determina cuplul dezvoltat de cel de al doilea motor, vom ține seama că raportul $q'' = E''_e/E''_2 = sE'_2/E''_2 = s/k$, unde k are aceeași valoare ca și mai sus, iar $m = 1/4$.

În această situație

$$M_{II} = \frac{M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left(1 - \frac{1}{k}\cos\alpha \mp \frac{1}{k}\frac{x_2}{r_2}s\sin\alpha\right), \tag{19}$$

unde M''_{kN} este cuplul critic al motorului *II*, în cazul funcționării normale, dar alimentat în stator cu o tensiune simetrică diferită de aceea a primului motor.

Se observă că în cazul particular cînd cele două motoare sînt alimentate la aceeași tensiune, $k = 1$ și prin urmare cuplurile dezvoltate devin:

$$\begin{cases} M_I = \dfrac{M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left(1 - \cos\alpha \pm \dfrac{x_2 s}{r_2}\sin\alpha\right), \\ M_{II} = \dfrac{M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left(1 - \cos\alpha \mp \dfrac{x_2 s}{r_2}\sin\alpha\right). \end{cases} \tag{20}$$

Cuplul rezultant pe arborele comun al celor două motoare va fi deci:

$$M_I + M_{II} = \frac{2M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}(1 - \cos\alpha). \tag{21}$$

În acest caz, dacă $\pi - \alpha = 0$ rezultă $M = 2M_N$, iar dacă $\alpha = 0$, (tensiunile electromotoare rotorice ale celor două motoare în opoziție) rezultă $M = 0$.

2.2. Cazul a două motoare cu caracteristici identice, unul din motoare fiind alimentat cu tensiuni nesimetrice

Considerînd că primul motor este alimentat la tensiunea normală a rețelei, iar cel de al doilea cu tensiuni nesimetrice, va rezulta și o disimetrie a tensiunilor electromotoare rotorice în cel de al doilea motor.

În rotorul mașinii *I* acționează acum tensiunea electromotoare proprie $E'_{2r} = sE'_2$ și o tensiune electromotoare exterioară nesimetrică de forma

$$E'_e = sE''_{2d}\,\underline{|\alpha} + (2 - s)\,E''_{2i}\,\underline{|\alpha - \omega t},$$

în care E''_{2d} și E''_{2i} sînt componentele directă și inversă ale tensiunilor electromotoare în rotorul mașinii *II*, iar α — unghiul de decalaj între statoarele celor două mașini.

În rotorul mașinii *II* acționează tensiunea electromotoare proprie de forma $E''_{2r} = sE''_{2d} + (2 - s)\,E''_{2i}$ și tensiunea electromotoare exterioară $E''_e = sE'_2\,\underline{|-\alpha}$.

În aceste condiții, curentul în rotorul mașinii *I*, de frecvența proprie a acestuia, va fi:

$$I_2' = \frac{sE_2'}{R_2 + jX_2 s} + \frac{sE_{2d}''}{R_2 + jX_2 s}(-\cos\alpha + j\sin\alpha). \tag{22}$$

Dezvoltînd relația curentului rotoric în mașina *I* se obține final

$$I_{2a}' = \frac{sE_2' R_2}{R_2^2 + X_2^2 s^2} - \frac{sE_{2d}'' R_2 \cos\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2} + \frac{s^2 E_{2d}'' X_2 \sin\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2}. \tag{23}$$

Procedînd ca și mai sus rezultă pentru cuplul dezvoltat pe arborele primei mașini expresia

$$M_I = \frac{M_{kN}'}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left(1 - k\cos\alpha \pm k\frac{x_2}{r_2} s\sin\alpha\right), \tag{24}$$

unde $k = E_{2d}''/E_2'$.

În mod analog, pornind de la tensiunile electromotoare care acționează în rotorul mașinii *II*, rezultă curentul rotoric în această mașină:

$$I_2'' = \frac{s E_{2d}''}{R_2 + jX_2 s} + \frac{(2-s)\,\varepsilon E_{2d}''}{R_2 + jX_2(2-s)} + \frac{s E_2'}{R_2 + jX_2 s}(-\cos\alpha - j\sin\alpha), \tag{25}$$

unde $\varepsilon = E_{2i}''/E_{2d}''$ este gradul de nesimetrie a tensiunilor electromotoare rotorice.

Componenta activă a curentului rotoric al mașinii *II* este:

$$I_{2a}'' = \frac{sE_{2d}'' R_2}{R_2^2 + X_2^2 s^2} + \frac{(2-s)\,\varepsilon E_{2d}'' R_2}{R_2^2 + X_2^2(2-s)^2} - \frac{sE_2' R_2 \cos\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2} - \frac{s^2 E_2' X_2 \sin\alpha}{R_2^2 + X_2^2 s^2}. \tag{26}$$

Ca urmare, expresia cuplului dezvoltat pe arborele celei de a doua mașini are forma

$$M_{II} = \frac{M_{kN}''}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left[k + \frac{(2-s)\,\varepsilon}{s} k\frac{r_2^2 + x_2^2 s^2}{r_2^2 + x_2^2(2-s)^2} - \right.$$
$$\left. - \cos\alpha \mp \frac{sx_2}{r_2}\sin\alpha\right]. \tag{27}$$

Notînd $\gamma = (r_2 + x_2^2 s^2)/[r_2^2 + x_2^2(2-s)^2]$, cuplul rezultant pe arborele comun al celor două mașini devine:

$$M = \frac{M_{kN}' + M_{kN}''}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}\left\{(1-\cos\alpha)\left[1 + k + k\frac{(2-s)\,\varepsilon}{s}\gamma\right] + \right.$$
$$\left. + ks\frac{x_2}{r_2}\left[1 - \frac{1}{k} + \frac{(2-s)^2\varepsilon}{s^2}\gamma\right]\sin\alpha\right\} \tag{28}$$

Se observă că dacă $\varepsilon = 0$, adică ambele motoare alimentate cu tensiuni simetrice și tensiunile egale, adică și $E''_{2d} = E'_2$ sau $k = 1$, atunci cuplul total dezvoltat pe arborele comun al celor două motoare este

$$M = \frac{2M_{kN}}{s/s_{kN} + s_{kN}/s}(1 - \cos\alpha)\,; \tag{29}$$

atunci cînd $\alpha = \pi$ rezultă $M = 2M_N$, respectiv cazul obișnuit a două motoare identice funcționînd cuplate coaxial.

3. Concluzii

1. Din examinarea expresiilor caracteristicilor mecanice obținute pentru cazurile studiate rezultă că atunci cînd cele două motoare sînt alimentate la aceeași tensiune, existînd doar un decalaj α între statoarele lor, forma caracteristicii mecanice se modifică o dată cu unghiul α, așa cum rezultă din fig. 3, și anume cu cît α scade, cu atît caracteristica mecanică este mai căzătoare.

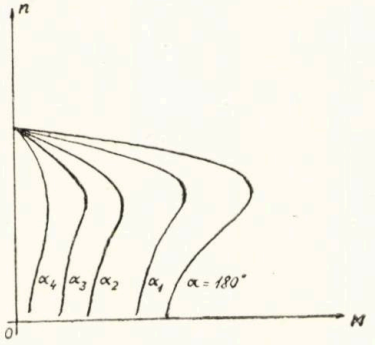


Fig. 3

Dar o dată cu scăderea unghiului α scade și cuplul critic al sistemului. Dat fiind însă că cele două motoare sînt cuplate pe același arbore, acest inconvenient este compensat prin sumarea cuplurilor pe arborele comun.

2. O înmuiere și mai accentuată a caracteristicii mecanice apare atunci cînd cele două motoare sînt alimentate cu tensiuni diferite sau cînd unul din motoare este alimentat cu tensiuni nesimetrice.

3. Sistemul de acționare propus poate fi folosit la acționarea mașinilor de lucru reglabile atunci cînd se cere o reglare de viteză continuă și în limite destul de largi, cu condiția ca puterea totală a motoarelor utilizate să fie mai mare ca puterea nominală cerută de mașina acționată, dată fiind scăderea cuplului critic al sistemului o dată cu scăderea unghiului α.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de utilizări electrice și automatizări

BIBLIOGRAFIE

1. Чиликин М. Г. *Общий курс элекропривода.* ГЭИ., М., 1953.
2. Сандлер А. С. *Электрический привод для регулирования скорости мощных вентиляторов.* Злектричество, 1948, *9.*

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ В СВЯЗИ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ СКОРОСТИ ГРУПЫ ДВУХ АСИНХРОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ РАБОТАЮЩИХ НА ОБЩЕМ ВАЛУ

(Резюме)

В статье исследуется форма механических характеристик и возможности регулирования скорости групы двух асинхронных двигателей работающих на общем валу, один из двигателей имеющий перемещаемый ротор.

Исходя от известного случая когда оба двигателя питаются одинаковыми роторными напряжениями, переходится к выводу выражений механических характеристик в случае различных роторных напряжений двигателей, а также и в случае несиметричнных роторных напряжений одного из двигателей.

В каждом отдельном случае устанавливаются соответстующие выводы в связи с возможностями регулирования скорости групы составлённой из двух двигателей. Указываются регулировочные преимущества в случае несиметричнных напряжений роторных фаз одного из двигателей.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 621.314.2

TRANSFORMATOR CU TREI ÎNFĂŞURĂRI SUPUS LA TENSIUNE DE IMPULS

DE

N. GAVRILAŞ, RODICA OLAH şi MIRCEA SLĂNINĂ

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

În [1] s-au studiat fenomenele ce au loc în transformatorul cu două înfăşurări supus la tensiunea de impuls, pe baza unei scheme echivalente simplificate. Studiul efectuat a dovedit că neluarea în considerare în schema echivalentă a capacităţilor între elementele în serie ale înfăşurărilor este admisibilă cel puţin pentru armonica fundamentală a oscilaţiilor, deoarece erorile ce se comit astfel sînt neglijabile.

În lucrarea de faţă se studiază fenomenele tranzitorii care au loc în transformatorul cu trei înfăşurări cînd la borna de intrare a uneia din înfăşurări se aplică o tensiune de impuls, celelalte înfăşurări fiind scurt-circuitate şi legate la pămînt.

2. Determinarea răspunsului tranzitoriu

Se adoptă o schemă echivalentă simplificată (fig. 1), în care se consideră parametrii electrici ai înfăşurărilor ca fiind uniform repartizaţi: L_1, L_2, L_3 — inductivităţile proprii ale înfăşurărilor; M_{12}, M_{13}, M_{23} — inductivităţile mutuale între înfăşurări; C_1, C_3 — capacităţile faţă de pămînt ale înfăşurărilor; C_{12}, C_{23} — capacităţile între înfăşurări. Toţi parametrii sînt consideraţi pe unitatea de lungime axială a înfăşurărilor.

La adoptarea schemei echivalente nu se iau în considerare capacitățile între elementele în serie ale înfășurărilor, neglijarea lor fiind permisă în condițiile specificate mai sus. Ca urmare, rezultatele ce se obțin nu pot fi

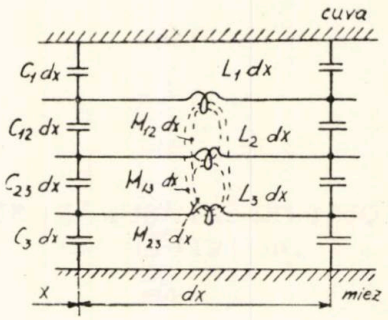


Fig. 1

utilizate pentru calculul repartiției tensiunii în înfășurări (în special a repartiției longitudinale), însă ele prezintă importanță pentru înțelegerea principială a esenței fizice a fenomenelor ce au loc în înfășurări.

De asemenea, la fel ca în [1], sînt neglijate inductivitățile mutuale între spirele aceleași înfășurări, rezistențele și conductanțele de pierderi, etc.

Pentru schema echivalentă adoptată (fig. 1) se pot scrie următoarele ecuații:

$$(1)\quad \begin{cases} -\dfrac{\partial u_1}{\partial x} = L_1\dfrac{\partial i_1}{\partial t} + M_{12}\dfrac{\partial i_2}{\partial t} + M_{13}\dfrac{\partial i_3}{\partial t}, \\ -\dfrac{\partial u_2}{\partial x} = L_2\dfrac{\partial i_2}{\partial t} + M_{12}\dfrac{\partial i_1}{\partial t} + M_{23}\dfrac{\partial i_3}{\partial t}, \\ -\dfrac{\partial u_3}{\partial x} = L_3\dfrac{\partial i_3}{\partial t} + M_{23}\dfrac{\partial i_2}{\partial t} + M_{13}\dfrac{\partial i_1}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial i_1}{\partial x} = C_{12}\dfrac{\partial u_2}{\partial t} - (C_1 + C_{12})\dfrac{\partial u_1}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial i_2}{\partial x} = C_{12}\dfrac{\partial u_1}{\partial t} - (C_{12} + C_{23})\dfrac{\partial u_2}{\partial t} + C_{23}\dfrac{\partial u_3}{\partial t}, \\ \dfrac{\partial i_3}{\partial x} = C_{23}\dfrac{\partial u_2}{\partial t} - (C_{23} + C_3)\dfrac{\partial u_3}{\partial t}. \end{cases}$$

Trecînd la mărimi operaționale (transformarea Wagner-Carson) și eliminînd

curenții se obține[1]):

$$\frac{d^6U_1}{dx^6} + bp^2\frac{d^4U_1}{dx^4} + cp^4\frac{d^2U_1}{dx^2} + dp^6U_1 = 0, \tag{2}$$

unde

$$\begin{cases} b = F_1 + G_2 + H_3, \\ c = F_1G_2 - F_2G_1 + F_1H_3 - F_3H_1 + F_2H_3 - F_3H_2, \\ d = F_1(G_2H_3 - G_3H_2) + F_2(G_3H_1 - G_1H_3) + F_3(G_1H_2 - G_2H_1), \end{cases} \tag{3}$$

iar

$$\begin{cases} F_1 = M_{12}C_{12} - L_1(C_1 + C_{12}), \quad F_2 = L_1C_{12} - M_{12}(C_{12} + C_{23}) + M_{13}C_{23}, \\ F_3 = M_{12}C_{23} - M_{13}(C_{23} + C_3), \\ G_1 = L_2C_{12} - M_{12}(C_1 + C_{12}), \quad G_2 = M_{12}C_{12} + M_{23}C_{23} - L_2(C_{12} + C_{23}), \\ G_3 = L_2C_{23} - M_{23}(C_{23} + C_3), \\ H_1 = M_{23}C_{12} - M_{13}(C_1 + C_{12}), \quad H_2 = L_3C_{23} + M_{13}C_{12} - M_{23}(C_{12} + C_{23}), \\ H_3 = M_{23}C_{23} - L_3(C_{23} + C_3). \end{cases} \tag{4}$$

Dacă se presupune soluția ecuației diferențiale (2) de forma

$$U_1(x, p) = \text{const.}\exp(\alpha x),$$

rezultă ecuația caracteristică în α:

$$\alpha^6 + bp^2\alpha^4 + cp^4\alpha^2 + dp^6 = 0, \tag{5}$$

cu rădăcinile

$$\alpha_{1,2} = \pm\alpha, \quad \alpha_{3,4} = \pm\beta, \quad \alpha_{5,6} = \pm\gamma, \tag{6}$$

unde

$$\alpha = Fp, \quad \beta = Gp, \quad \gamma = Hp, \tag{7}$$

în care

$$\begin{cases} F = \sqrt{\frac{2}{3}\sqrt{b^2 - 3c}\,\cos\frac{\varphi}{3} - \frac{b}{3}}, \\ G = \sqrt{-\frac{2}{3}\sqrt{b^2 - 3c}\,\cos\frac{\varphi + \pi}{3} - \frac{b}{3}}, \\ H = \sqrt{-\frac{2}{3}\sqrt{b^2 - 3c}\,\cos\frac{\varphi - \pi}{3} - \frac{b}{3}}, \end{cases} \tag{8}$$

[1]) Mărimile transformate (imaginile) sînt notate cu majuscule.

iar

$$\varphi = \arccos\left[-\frac{2b^3 - 9bc + 27d}{2(b^2 - 3c)\sqrt{b^2 - 3c}}\right]. \tag{9}$$

Soluția ecuației diferențiale (2) rezultă astfel de forma

$$U_1(x, p) = N_1 \exp(\alpha x) + N_2 \exp(-\alpha x) + N_3 \exp(\beta x) + \\ + N_4 \exp(-\beta x) + N_5 \exp(\gamma x) + N_6 \exp(-\gamma x). \tag{10}$$

Utilizînd (1) și (10) rezultă de asemenea:

$$U_2(x, p) = N_1 R_1 \exp(\alpha x) + N_2 R_1 \exp(-\alpha x) + N_3 R_2 \exp(\beta x) + \\ + N_4 R_2 \exp(-\beta x) + N_5 R_3 \exp(\gamma x) + N_6 R_3 \exp(-\gamma x), \tag{11}$$

$$U_3(x, p) = N_1 Q_1 \exp(\alpha x) + N_2 Q_1 \exp(-\alpha x) + N_3 Q_2 \exp(\beta x) + \\ + N_4 Q_2 \exp(-\beta x) + N_5 Q_3 \exp(\gamma x) + N_6 Q_3 \exp(-\gamma x), \tag{12}$$

unde $N_1, \ldots, N_6$ sînt constante de integrare, iar

$$\begin{cases} R_1 = \dfrac{1}{\mu}\left[\sigma - F^2(\eta + F^2F_3)\right], \quad R_2 = \dfrac{1}{\mu}\left[\sigma - G^2(\eta + G^2F_3)\right], \\ R_3 = \dfrac{1}{\mu}\left[\sigma - H^2(\eta + H^2F_3)\right], \quad Q_1 = -\dfrac{1}{\mu}\left[\lambda - F^2(\nu + F^2F_2)\right], \\ Q_2 = -\dfrac{1}{\mu}\left[\lambda - G^2(\nu + G^2F_2)\right], \quad Q_3 = -\dfrac{1}{\mu}\left[\lambda - H^2(\nu + H^2F_2)\right], \end{cases} \tag{13}$$

în care

$$\begin{cases} \mu = F_2(F_2G_3 - F_3G_2) + F_3(F_2H_3 - F_3H_2), \\ \sigma = F_2(F_3G_1 - F_1G_3) + F_3(F_3H_1 - F_1H_3), \\ \eta = F_2G_3 + F_3(F_1 + H_3), \\ \lambda = F_2(F_2G_1 - F_1G_2) + F_3(F_2H_1 - F_1H_2), \\ \nu = F_1F_2 + F_2G_2 + F_3H_2. \end{cases} \tag{14}$$

Pentru a determina constantele de integrare trebuie să se introducă condițiile la limită la extremitățile înfășurărilor. În cazul înfășurărilor de medie și joasă tensiune scurtcircuitate, neutrul tuturor înfășurărilor fiind legat la pămînt, dacă x este distanța măsurată de la intrarea în înfășurare și se consideră că la borna de intrare a înfășurării de înaltă tensiune se aplică saltul unitar de tensiune, condițiile la limită sînt:

$$\begin{cases} x = 0, \quad U_1 = 1, \quad U_2 = 0, \quad U_3 = 0; \\ x = l, \quad U_1 = 0, \quad U_2 = 0, \quad U_3 = 0, \end{cases} \tag{15}$$

unde l este lungimea axială a înfășurărilor (în primă aproximație toate înfășurările se socotesc de aceeași lungime).

Din (10), (11), (12) și (15) se determină constantele de integrare cu care se obține:

$$U_1(x, p) = A_1 \frac{\operatorname{sh} \alpha(l-x)}{\operatorname{sh} \alpha l} + B_1 \frac{\operatorname{sh} \beta(l-x)}{\operatorname{sh} \beta l} + D_1 \frac{\operatorname{sh} \gamma(l-x)}{\operatorname{sh} \gamma l}, \tag{16}$$

$$U_2(x, p) = A_2 \frac{\operatorname{sh} \alpha(l-x)}{\operatorname{sh} \alpha l} + B_2 \frac{\operatorname{sh} \beta(l-x)}{\operatorname{sh} \beta l} + D_2 \frac{\operatorname{sh} \gamma(l-x)}{\operatorname{sh} \gamma l}, \tag{17}$$

$$U_3(x, p) = A_3 \frac{\operatorname{sh} \alpha(l-x)}{\operatorname{sh} \alpha l} + B_3 \frac{\operatorname{sh} \beta(l-x)}{\operatorname{sh} \beta l} + D_3 \frac{\operatorname{sh} \gamma(l-x)}{\operatorname{sh} \gamma l}, \tag{18}$$

unde

$$\begin{cases} A_1 = \dfrac{1}{T}(R_2 Q_3 - R_3 Q_2), \quad B_1 = \dfrac{1}{T}(R_3 Q_1 - R_1 Q_3), \\ D_1 = \dfrac{1}{T}(R_1 Q_2 - R_2 Q_1), \\ A_2 = R_1 A_1, \quad B_2 = R_2 B_1, \quad D_2 = R_3 D_1, \\ A_3 = Q_1 A_1, \quad B_3 = Q_2 B_1, \quad D_3 = Q_3 D_1, \end{cases} \tag{19}$$

în care

$$T = R_1(Q_2 - Q_3) + R_2(Q_3 - Q_1) + R_3(Q_1 - Q_2). \tag{20}$$

Utilizînd teorema de dezvoltare a lui Heaviside, se găsesc funcțiile original:

$$u_1(x, t) = 1 - \frac{x}{l} - 2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\pi x/l)}{n\pi} (A_1 \cos \omega_{1n} t + B_1 \cos \omega_{2n} t + D_1 \cos \omega_{3n} t), \tag{21}$$

$$u_2(x, t) = -2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\pi x/l)}{n\pi} (A_2 \cos \omega_{1n} t + B_2 \cos \omega_{2n} t + D_2 \cos \omega_{3n} t), \tag{22}$$

$$u_3(x, t) = -2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\pi x/l)}{n\pi} (A_3 \cos \omega_{1n} t + B_3 \cos \omega_{2n} t + D_3 \cos \omega_{3n} t), \tag{23}$$

pulsațiile oscilațiilor exprimîndu-se prin

$$(24) \qquad \omega_{1n} = \frac{n\pi}{Fl}, \quad \omega_{2n} = \frac{n\pi}{Gl}, \quad \omega_{3n} = \frac{n\pi}{Hl}.$$

3. Interpretarea rezultatelor și concluzii

Din analiza expresiilor obținute pentru u_1, u_2 și u_3 rezultă că la aplicarea tensiunii de impuls la intrarea unei înfășurări, în fiecare înfășurare se dezvoltă oscilații de pulsații ω_{1n}, ω_{2n}, ω_{3n}, $n = 1, 2, \ldots$, având amplitudini diferite. Complexitatea expresiilor obținute pentru pulsațiile și amplitudinile oscilațiilor nu permite a se aprecia în ce raport de mărime se află acestea și impune a se considera unele cazuri particulare.

Tabelul 1

Transformatorul	Puteri nominale MVA	Tensiuni nominale kV	Conexiuni	Raportul numărului de spire	
				w_2/w_1	w_3/w_1
T-1	10/10/10	110/38,5/6,6	$Y_0y_0d-12-11$	0,42	0,118
T-2	40/25/40	110/38,5/6,6	$Y_0y_0d-12-11$	0,44	0,128
T-3	20/20/6,6	110/36,75/10,5	Y_0y_0d-0-5	0,33	0,165

În tabelul 1 sînt date caracteristicile a trei din cele mai uzuale transformatoare de putere pentru care s-au calculat inductivitățile și capacitățile considerate în schema echivalentă. În tabelul 2 sînt date rapoartele între aceste inductivități, respectiv capacități.

Tabelul 2

Transformatorul	$\frac{L_1}{L_3}$	$\frac{L_2}{L_3}$	$\frac{M_{12}}{L_3}$	$\frac{M_{23}}{L_3}$	$\frac{M_{13}}{L_3}$	$\frac{C_1}{C_3}$	$\frac{C_{12}}{C_3}$	$\frac{C_{23}}{C_3}$
T-1	240	18	48	3,2	8,5	0,060	0,40	0,45
T-2	180	15	42	3,2	8,6	0,086	0,58	1,00
T-3	93	6,4	18	2,0	5,4	0,060	0,57	0,40

Folosind datele din tabelul 2 s-au calculat pentru prima armonică rapoartele între pulsațiile oscilațiilor și între amplitudinile diferitelor oscilații din cele trei înfășurări, rezultatele fiind date în tabelul 3.

Tabelul 3

	Transformatorul		
	T - 1	*T - 2*	*T - 2*
ω_{1n}/ω_{2n}	0,236	0,255	0,181
ω_{1n}/ω_{3n}	0,084	0,075	0,110
B_1/A_1	0,118	0,121	0,129
D_1/A_1	0,0015	0,0014	0,0017
A_2/A_1	0,171	0,214	0,163
B_2/A_1	0,169	0,212	0,161
D_2/A_1	0,0017	0,0016	0,0021
A_3/A_1	0,0301	0,0428	0,0087
B_3/A_1	062,6	0,0405	0,0558
D_3/A_1	0,0034	0,0023	0,0082
$\frac{A_2 + B_2}{A_1 + B_1}$	0,304	0,380	0,287
$\frac{A_3 + B_3}{A_1 + B_1}$	0,051	0,074	0,056

Din examinarea acestor rezultate se pot trage o serie de concluzii privind mărimile frecvențelor și amplitudinilor oscilațiilor din înfășurări, precum și transmisia tensiunii de impuls dintr-o înfășurare în alta:

1. În fiecare din cele trei înfășurări apar trei serii de oscilații de pulsații mult diferite ca mărime ($\omega_{1n} < \omega_{2n} < \omega_{3n}$), diferența fiind mai mare la rapoarte de transformare mai ridicate. Concluzii similare au rezultat și în cazul transformatorului cu două înfășurări [1], cu excepția lipsei în acel caz a celei de-a treia serii de oscilații.

2. Amplitudinile seriei de oscilații cu frecvența cea mai mare (ω_{3n}) din fiecare din cele trei înfășurări (D_1, D_2, D_3) reprezintă cîteva procente (sub 1%) din amplitudinea seriei de oscilații cu frecvența cea mai mică (ω_{1n}) din înfășurarea de înaltă tensiune (A_1), deci seria de oscilații cu pulsația ω_{3n} poate fi neglijată în raport cu celelalte. Dacă se presupune că această serie de oscilații este datorită înfășurării de joasă tensiune, se poate trage de pe acum concluzia că este posibilă neglijarea acestei înfășurări în schema echivalentă.

3. Amplitudinile celor două serii de oscilații (cu pulsațiile ω_{1n} și ω_{2n}) din înfășurarea de medie tensiune (A_2, B_2) au același ordin de mărime. Aceeași concluzie a rezultat și pentru transformatorul cu două înfășurări [1].

4. Amplitudinea B_1 a oscilațiilor cu frecvența unghiulară mai mare (ω_{2n}) din înfășurarea de înaltă tesiune este cu un ordin de mărime mai mică decît amplitudinea A_1 a oscilațiilor cu frecvența unghiulară mai mică (ω_{1n}), dar totuși prima nu este neglijabilă în raport cu cealaltă. În cazul transformatorului cu două înfășurări [1], din cele două serii de oscilații prezente în înfășurarea de înaltă tensiune una era neglijabilă, ceea ce ducea la concluzia că neluarea în considerare în schema echivalentă a celei de-a doua înfășurări era permisă fără erori. În cazul transformatorului cu trei înfășurări rezultă însă că neluarea în considerare a înfășurării de medie tensiune duce la erori de ordinul zecilor de procente.

5. Examinînd valorile rapoartelor între amplitudinile oscilațiilor din înfășurările de medie și joasă tensiune și cele din înfășurarea de înaltă tensiune și comparîndu-le cu rapoartele de transformare, rezultă, la fel ca și în [1], că transmisia tensiunii de impuls dintr-o înfășurare în alta se face într-un raport inferior raportului de transformare.

6. Dacă se consideră că amplitudinea maximă a oscilațiilor din înfășurarea de înaltă tensiune este dată de suma $A_1 + B_1$, iar în celelalte înfășurări de sumele $A_2 + B_2$, respectiv $A_3 + B_3$, valorile rapoartelor între aceste mărimi, date în tabelul 3, arată că și în ceea ce privește amplitudinile maxime ale oscilațiilor, transmisia tensiunii de impuls se face într-un raport inferior celui de transformare și inferior raportului între tensiunile de ținere la impuls, prescrise de STAS 6489–61.

Se verifică deci ipoteza, adoptată în general, cu privire la faptul *că supratensiunile ce se propagă în înfășurările de medie și joasă tensiune nu prezintă pericol pentru izolația acestora, precum și pentru izolația mașinilor sau a aparatelor conectate la bornele acestor înfășurări.*

În final se poate aprecia că rezultatele acestei cercetări permit a se trage concluzii cu privire la natura oscilațiilor din înfășurări și asupra transmisiei supratensiunilor dintr-o înfășurare în alta. Se verifică totodată concluziile rezultate în [1], completîndu-se cu observația că în cazul transformatorului cu trei înfășurări, studierea solicitărilor izolației înfășurării de înaltă tensiune se face fără erori, numai dacă se ia în considerare și înfășurarea de medie tensiune.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de electroenergetică

BIBLIOGRAFIE

1. Gavrilaș N., Bul. Inst. polit. Iași, 1967, XIII (XVII), *1–2*, p. 33–5.

TRANSFORMATEUR À TROIS ENROULEMENTS SOUMIS À L'ACTION D'UNE ONDE DE CHOC

(Résumé)

En utilisant une schéma équivalente simplifiée (fig. 1) d'un transformateur à trois enroulements, soumis à l'action d'une onde de choc, on étudie les phénomènes qui se manifestent dans les enroulements et on déduit leur réponse transitoire. On particularise les résultats obtenus pour 3 types de transformateurs, d'où on arrive aux conclusions suivantes:

1. Dans l'enroulement de haute et moyenne tension on obtient pratiquement le même réponse transitoire que dans le cas des transformateurs à deux enroulements. La présence de l'enroulement de basse tension peut être négligée, mais si on néglige aussi l'enroulement de moyenne tension, les erreurs ne sont plus négligeables.

2. Le rapport des amplitudes des oscillations des trois enroulements est inférieur au rapport de transformation.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D. K. 521.319.2

ÜBER DIE IM ELEKTRISCHEN PULSIERENDEN FELDE GEBILDETEN ELEKTRETEN

VON

E. LUCA und V. SCUTARU

Mitteilung an der wissenschaftlichen Tagung der Technischen Hochschule Jassy, am 28—30 September 1967

1. Allgemeine Grundlagen

Die Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes auf den Bildungsvorgang der aus Schwefel, Plexiglas, Hartgummi usw. formierten Elektreten wurde von B. Polovicov [1] untersucht. Zwecks einer Steigerung der Beständigkeit der gebildeten Elektreten hat dieser Forscher die betreffenden Proben zuerst der Wirkung eines Hochfrequenzwechselfeldes und hierauf einem kontinuierlichen Polarisationsfelde ausgesetzt.

Auf ähnliche Weise wurde von E. Luca [2] der Bildungsvorgang bei Ferittelektreten untersucht.

In den oben erwähnten Arbeiten wurde festgestellt, dass durch eine Überlagerung des Hochfrequenz- und Polarisationsfeldes, die Polarisationsvorgänge beschleunigt werden und die Dauer der Dipolorientierung verlängert wird, so dass eine Stabilitätserhöhung der auf diese Weise gebildeten Elektreten eintritt. Infolgedessen haben wir uns vorgenommen eine Untersuchung der Polarisationsvorgänge und der Eigenschaften dieser Elektreten, die durch ein pulsierendes Feld erhalten werden können, durchzuführen.

Bei Verwendung von elektrischen pulsierenden Feldern mit veränderlichen Frequenzen wurde die Voraussetzung gemacht, dass der Orientierungsvorgang der Dipolen erst dann maximal wird, wenn die Frequenz des polarisierenden pulsierenden Feldes mit der Eigenfrequenz der Dipoldrehungen in dem untersuchten dipolaren Stoffe gleich ist, also wenn ein Resonanzzustand vorhanden ist. Dann werden die erhaltenen Elektreten auch die besten elektrischen Eigenschaften besitzen.

2. Messverfahren

Die experimentellen Messungen werden auf aus Plexiglas (Polymetyl-Methakrylat) hergestellten Proben durchgeführt, deren in einem kontinuierlichen Felde ermittelten Eigenschaften bekannt sind.

Und zwar wurden zur selben Zeit identische Polarisationsvorgänge sowohl in kontinuierlichen als auch in veränderlichen pulsierenden Felde durchgeführt, um eingehende Vergleiche anstellen zu können.

Die Plexiglasscheiben von 0,1 cm Dicke und 3 cm Durchmesser werden zwischen Eisenelektroden eingesetzt und zu zweit gleichzeitig in einem Troknungschrank gelegt, um dann die eine davon der Wirkung eines kontinuierlichen Feldes, die andere eines pulsierenden Feldes gleicher Stärke auszusetzen.

Das pulsierende Feld wurde mit einem „Tesla" Schwingungs-Generator erzeugt, dessen Ausgangsspannung durch einen Leistungsverstärker amplifiziert wurde und nachher mit einer elektronischen Röhre gleichgerichtet.

Die pulsierende Spannung betrug 200 V. Die Gleichspannungen wurden von einem stabilisierten Spannungsgenerator abgenommen. Für die Spannungsmessungen wurden zwei Voltampermeter der Klasse 1,5 verwendet.

Die elektrischen Felder von 2000 V/cm werden gleichzeitig mit dem Einlegen der Proben in das Troknungsgerät erzeugt und sie blieben unverändert während der ganzen thermischen Behandlung. Diese besteht aus einer Erwärmung von 20 °C bis 150 °C und einer Kühlung bis zu 20 °C.

Nach der Entfernung der Proben aus dem Polarisationsfeld werden dieselben kurzgeschlossen und die Flächenladungen als Zeitfunktion gemessen. Die Messungen beruhen auf der elektrostatischen Induktionmethode [3], die schon in einer unserer Arbeiten [4] gebraucht wurde. Durch die Anwendung einer Torsionswaage konnte der Abstand zwischen dem Elektret und dem beweglichen Elektrod mit einer Genauigkeit von 0,1 mm gemessen werden.

Um die Rechnungen bei Flächenladungsmessungen mit der Induktionsmethode zu vermeiden, haben wir die Waage direkt in Spannungswerten etaloniert, so das die Spannungsänderungen mit der Zeit unmitellbar verfolgt werden konnten.

Für jeden Frequenzwert des pulsierenden Feldes wurden 5 Proben, eine davon im Gleichstrome und vier im pulsierenden Strome gebraucht, um sichere Messergebnisse zu erhalten.

Durch Anwendung von pulsierenden Feldern bei Frequenzen von 2 KHz, 15 KHz, 20 KHz, 30 KHz, bis 40 KHz, mit einer Fedstärke von 2000 V/cm und einer kontinuierlichen gleichen Feldstärke, konnte die Zeitabhängigkeit der Elektretenpotentiale festgestellt und in Abb. 1 durch volle Kurven dargestellt werden.

Aus deren Analyse folgt, dass:

a) Der Verlauf der ermittelten Kurven $V(t)$ Beweis für die elektretische Herkunft des Potentials ist, so wie aus der phänomenologischen Theorie hervorgeht [5].

b) Die Kurven, die Potential, — oder Oberflächen Ladungsänderungen aufweisen, zeigen — so weit es sich um die im kontinuierlichen Felde gebildeten Elektreten handelt, dass wir es mit einem sehr stabilen Elektreten zu tun haben, also dass die Spannung eine lange Zeit unverändert bleibt.

c) Jene Kurven, welche eine Spannungs, — oder Ladungsänderung für die im pulsierendem Felde gebildete Elektreten darstellen, ihre Abhängigkeit von der Frequenz des pulsierenden Feldes zeigen.

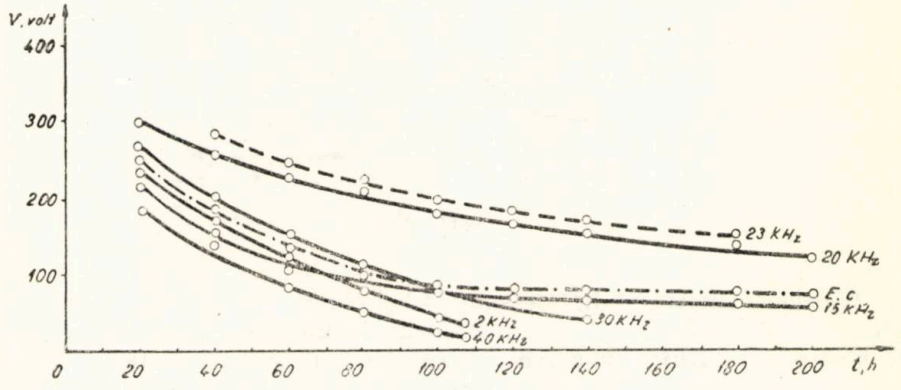


Abb. 1

d) Es eine Frequenz und zwar von 20 KHz gibt, für welche der Spannungswert des Elektretes grösser ist als derjenige, der unter gleichen Bedingungen aber in einem Gleichstrom erhalten wurde.

e) Für die anderen kleiner oder grösser als 20 KHz Frequenzwerte des pulsierenden Feldes werden die Spannungswerte des Elektretes im Vergleich zu den Werten, die im kontinuierlichen Feld ermittelt wurde, kleiner sein und gleichzeitig auch eine niedrigere Stabilität aufweisen.

f) Demzufolge ist eine Verbesserung der Dipolorientierung bei einer bestimmten Frequenz des pulsierenden Feldes ersichtlich so dass eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften bei derart gebildeten Elektreten eintritt.

Berücksichtigen wir jetzt das Erscheinen von gleichen Ladungen im Bildungsvorgange der Elektreten, die in kurzer Zeit auch verschwinden, so wird der anfängliche Ast, der in Abb. 1 gezeichneten Kurve, eine gewisse Unbeständigkeit darstellen, die eigentlich bis 100 Stunden dauert, nach welcher Zeit, die Elektretenspannung annähernd unverändert bleibt und einen Gleichgewichtzustand der Elektreten darstellt.

Zichen wir einen solchen Gleichgewichtzustand des Elektretes in Betracht, der eine Dauer von 90 Stunden hat, dann können wir die Kurven der Frequenzabhängigkeit der Spannungen bei verschiedenen Elektreten, die im pulsierenden Felde gebildet wurden, in Abb. 2 eintragen.

Aus dieser Kurve wird die Resonanzbedingung für die Frequenz 23 KHz besser ersichtlich weil ihr ein bestimmtes Maximum des Spannungs — oder Ladungswertes entspricht.

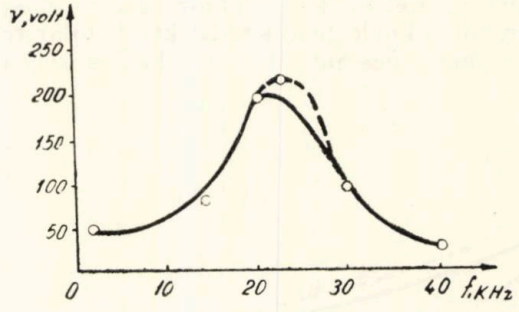


Abb. 2

Weitere experimentelle Messungen bei einem elektrischen pulsierenden Felde von 23 KHz, welches der Resonanzbedingung entspricht, gestatten die gestrichelte Kurve von Abb. 1 zu erhalten, als einen Beweis für die besseren elektrischen Eigenschaften, der in dieser Resonanzbedingung erhaltenen Elektreten, gegenüber denjenigen, die in dem kontinuierlichen Felde erzeugt werden.

3. Schlussfolgerung

1. Die Elektreten können auch in den pulsierenden Feldern erhalten werden und bei einer bestimmten Resonanzbedingung werden ihre Eigenschaften viel verbessert im Vergleich zu den im Gleichstrome hergestellten.

2. Die Möglichkeit einer Resonanzfrequenzbestimmung bei den im pulsierenden Felde gebildeten Elektreten, also Bestimmung der Eigenfrequenzen die Dipoldrehungen bei dipolaren Stoffen durch einen Resonanzvorgang führt zu neuen Möglichkeinten der Stoffuntersuschung.

Technische Hochschule, Jassy,
Laboratorium für Physik

LITERATURVERZEICHNIS

1. Половиков В., Электричество, 1957, *9*, стр. 59.
2. Luca E., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1964, **X** (**XIV**), *3—4*, p. 187.
3. Губкин А. Н., Митронина V. А., Сергеенко V. Ф., Суботы и М. И., Приборы и техн. эхперимента, 1959, *4*, стр. 113.
4. Reus N., Scutaru V., Com. şt. „Univ. Al. I. Cuza" şi Inst. ped. Iaşi, 1965, p. 403.
5. Губкин А. Н., ЖТФ, 1957, *9*, стр. 1954.

ELECTREȚI FORMAȚI ÎN CÎMP PULSATOR

(Rezumat)

Plecînd de la faptul că electreții supuși acțiunii unui cîmp de înaltă frecvență, înainte de a se forma în cîmpul continuu, au o stabilitate mai mare și că acțiunea simultană a unui cîmp alternativ de înaltă frecvență influențează sensibil procesele de polarizare, se studiază în detaliu acțiunea unui cîmp pulsator în procesul polarizării produselor dipolare precum și condițiile de a obține astfel de electreți în asemenea cîmpuri pulsatorii.

Măsurătorile experimentale au fost făcute asupra unor probe de plexiglas, electretul de plexiglas obținut în cîmp polarizant continuu servind drept probă martor. Frecvența cîmpurilor pulsatorii utilizate a fost cuprinsă între 2 ... 40 kHz. A rezultat că:

a) se pot obține electreți cu proprietăți remarcabile nu numai în cîmp continuu ci și în cîmp pulsator.

b) există o frecvență a cîmpului pulsator, denumită aici frecvență de rezonanță, pentru care sarcina superficială a electretului și stabilitatea acestuia sînt mult mai mari decît cele obținute în curent continuu.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 671.372.5

TEOREME DE TRANSFER A PUTERII ACTIVE MAXIME ÎN REGIMURILE PERMANENTE SINUSOIDALE REZONANTE ALE CUADRIPOLILOR DIPORŢI, LINIARI, PASIVI ŞI RECIPROCI (II)

DE

HUGO ROSMAN

1. Introducere

Într-o Notă anterioară [1] s-au stabilit teoreme de transfer ale puterii active maxime în regimurile permanente sinusoidale care realizează rezonanţa la poarta de intrare a unui cuadripol diport liniar, pasiv şi reciproc (CDLPR).

În cele ce urmează se stabilesc teoreme de transfer ale puterii active maxime în regimurile permanente sinusoidale care realizează fie rezonanţa la poarta de ieşire, fie rezonanţa globală, la ambele porţi ale unui CDLPR.

2. Teoremele transferului puterii active maxime în regimurile de rezonanţă la poarta de ieşire

Se consideră un CDLPR, în regim permanent sinusoidal, avînd ecuaţiile

$$\begin{bmatrix} \underline{U}_1 \\ \underline{I}_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{A}_{11} & \underline{A}_{12} \\ \underline{A}_{21} & \underline{A}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{U}_2 \\ \underline{I}_2 \end{bmatrix}, \tag{1}$$

cu

$$\det |\underline{A}_{st}| = 1, \quad (s, t = 1, 2). \tag{2}$$

Dacă alimentarea CDLPR se realizează sub o tensiune de valoare efectivă constantă, puterea activă transferată receptorului în regimurile de rezonanţă la poarta de ieşire (RCE) se poate obţine prin particularizarea

adecvată ($X_2 = 0$, X_2 — reactanța receptorului) a relației (4) din lucrarea [2]:

$$P_{2RCE}^{(U_1)} = U_1^2 \frac{R_2}{A_{11}^2 R_2^2 + 2\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*) R_2 + A_{12}^2}, \tag{3}$$

unde R_2 reprezintă rezistența receptorului.

Pentru a găsi valoarea extremă a puterii $P_{2RCE}^{(U_1)}$ se anulează derivata:

$$\frac{dP_{2RCE}^{(U_1)}}{dR_2} = U_1^2 \frac{-A_{11}^2 R_2^2 + A_{12}^2}{[A_{11}^2 R_2^2 + 2\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*) R_2 + A_{12}^2]^2}, \tag{4}$$

al cărui zero este:

$$R_{2P_{2RCE_{max}}^{(U_1)}} = \frac{A_{12}}{A_{11}} = Z_{e2sc}. \tag{5}$$

Extremul corespunzător se dovedește a fi un *maxim* deoarece:

$$\left.\frac{d^2P_{2RCE}^{(U_1)}}{dR_2^2}\right|_{R_2=R_{2P_{2RCE_{max}}}^{(U_1)}} = -U_1^2 \frac{A_{11}^3}{2A_{12}[A_{11}A_{12} + \mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*)]^2} < 0, \tag{6}$$

deoarece $\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*) = P_{2sc}/I_1'^2 > 0$ pentru orice CDLPR.

Valoarea maximă a puterii active transferate receptorului în regimurile care realizează RCE, cuadripolul fiind alimentat sub o tensiune de valoare efectivă constantă, se obține substituind expresia (5) a rezistenței $R_{2P_{2RCE_{max}}^{(U_1)}}$ în relația (3); rezultă:

$$P_{2RCE_{max}}^{(U_1)} = \frac{U_1^2}{2[A_{11}A_{12} + \mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*)]}. \tag{7}$$

Am stabilit

Teorema I. *Condiția necesară și suficientă pentru ca un CDLPR alimentat în sens direct, în regim permanent sinusoidal, sub o tensiune de valoare efectivă constantă, să furnizeze unui receptor pasiv, la RCE, o putere activă maximă, este ca rezistența receptorului să fie dată de* (5).

Puterea activă maximă transferată unui receptor pasiv printr-un CDLPR alimentat sub o tensiune de valoare efectivă constantă fiind dată de [3]:

$$P_{2max}^{(U_1)} = \frac{U_1^2}{4\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^*)}, \tag{8}$$

din comparația relațiilor (7) și (8) rezultă:

$$\frac{P_{2RCE_{\max}}^{(U_1)}}{P_{2\max}^{(U_1)}} = \frac{2\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{12}^{*})}{A_{11}\,A_{12} + \mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{12}^{*})} \leqslant 1. \tag{9}$$

Egalitatea are loc în cazul particular cînd parametrii fundamentali ai cuadripolului satisfac relația:

$$\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{12}^{*}) = 0, \tag{10}$$

echivalentă cu $Q_{2sc} = 0$.

În această situație regimul de transmisie a puterii active maxime prin cuadripol este un regim RCE.

Randamentul unui CDLPR în regimurile RCE se obține prin particularizarea ($X_2 = 0$) relației (5) din lucrarea [2]:

$$\eta_{P_{2RCE}} = \frac{R_2}{\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{21}^{*})\,R_2^2 + \mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{22}^{*} + \underline{A}_{12}\,\underline{A}_{21}^{*})\,R_2 + \mathcal{R}e\,(\underline{A}_{12}\,\underline{A}_{22}^{*})}. \tag{11}$$

Substituind în (11) rezistența R_2 cu expresia (5) se obține randamentul sub care se transferă receptorului, în regimurile RCE, o putere activă maximă:

$$\eta_{P_{2RCE_{\max}}^{(U_1)}} = \frac{A_{11}\,A_{12}}{A_{11}^2\mathcal{R}e(\underline{A}_{12}\,\underline{A}_{22}^{*}) + A_{11}A_{12}\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\,\underline{A}_{22}^{*} + \underline{A}_{12}\,\underline{A}_{21}^{*}) + A_{12}^2\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*})}. \tag{12}$$

Pentru a putea determina condițiile în care un CDLPR alimentat sub un curent de valoare efectivă constantă este capabil să transfere unui receptor pasiv, în regim RCE, o putere activă maximă, în prealabil se particularizează ($X_2 = 0$) relația (9) din lucrarea [4]:

$$P_{2RCE}^{(I_1)} = I_1^2 \frac{R_2}{A_{21}^2\,R_2^2 + 2\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\,\underline{A}_{22}^{*})\,R_2 + A_{22}^2}. \tag{13}$$

Se anulează derivata

$$\frac{\mathrm{d}P_{2RCE}^{(I_1)}}{\mathrm{d}R_2} = I_1^2 \frac{-A_{21}^2\,R_2^2 + A_{22}^2}{[A_{21}^2\,R_2^2 + 2\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\,\underline{A}_{22}^{*})\,R_2 + A_{22}^2]^2}, \tag{14}$$

al cărui zero este:

$$R_{2P_{2RCE_{\max}}^{(I_1)}} = \frac{A_{22}}{A_{21}} = Z_{e20}. \tag{15}$$

Extremul pus în evidență este un *maxim* deoarece

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2P_{2RCE}^{(I_1)}}{\mathrm{d}R_2^2}\right|_{R_2 = R_{2P_{2RCE_{\max}}^{(I_1)}}} = -I_1^2 \frac{A_{21}^3}{2A_{22}[A_{21}\,A_{22} + 2\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\,\underline{A}_{22}^{*})]} < 0, \tag{16}$$

unde s-a avut în vedere că pentru orice CDLPR $\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\,\underline{A}_{22}^{*}) = P_{20}/U_1^2 > 0$.

Valoarea maximă a puterii transferate în acest caz receptorului se obține substituind expresia (15) a rezistenție $R_{2P(I_1)}$ $_{2RCE_{max}}$ în relația (13); rezultă:

$$P^{(I_1)}_{2RCE_{max}} = \frac{I_1^2}{2[A_{21}A_{22} + \mathcal{R}e(\underline{A}_{21}\underline{A}^*_{22})]}. \tag{17}$$

Se obține

Teorema II. *Condiția necesară și suficientă pentru ca un CDLPR alimentat în sens direct, în regim permanent sinusoidal, sub un curent de valoare efectivă constantă, să furnizeze unui receptor pasiv, la RCE, o putere activă maximă, este ca rezistența receptorului să fie dată de* (15).

Puterea activă maximă furnizată unui receptor pasiv printr-un CDLPR alimentat sub un curent de valoare efectivă constantă fiind [4]:

$$P^{(I_1)}_{2max} = \frac{I_1^2}{4\,\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\underline{A}^*_{22})}, \tag{18}$$

confruntînd relațiile (17) și (18) se deduce:

$$\frac{P^{(I_1)}_{2RCE_{max}}}{P^{(I_1)}_{2max}} = \frac{2\,\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\underline{A}^*_{22})}{A_{21}A_{22} + \mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\underline{A}^*_{22})} \leqslant 1. \tag{19}$$

Egalitatea are loc în cazul particular cînd parametrii fundamentali ai cuadripolului satisfac relația:

$$\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{21}\underline{A}^*_{22}) = 0, \tag{20}$$

echivalentă cu $Q_{20} = 0$.

În acest ultim caz regimul de transmisie a puterii active maxime prin cuadripol este un regim RCE.

Pentru a obține randamentul sub care se transferă receptorului puterea activă maximă (17) se substituie în expresia (11) rezistența R_2 cu (15); rezultă:

$$\eta_{P(I_1)\,2RCE_{max}} = \frac{A_{21}A_{22}}{A_{21}^2\mathcal{R}e(\underline{A}_{12}\underline{A}^*_{22}) + \underline{A}_{21}\underline{A}_{22}\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}^*_{22} + \underline{A}_{12}\underline{A}^*_{21}) + \underline{A}_{22}^2\mathcal{R}e(\underline{A}_{11}\underline{A}^*_{21})}. \tag{21}$$

Din compararea relațiilor (12) și (21) se observă că în general

$$\eta_{P(U_1)\,2RCE_{max}} \neq \eta_{P(I_1)\,2RCE_{max}}. \tag{22}$$

Egalitatea celor două randamente are loc numai în cazul cînd

$$\alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{21} + \alpha_{22} = 2k\pi, \quad (k = 1, 2, \ldots), \tag{23}$$

unde $\alpha_{st} = \arg \underline{A}_{st}$, $(s, t = 1, 2)$.

3. Teoremele transferului puterii active maxime în regimurile de rezonanță globală

În regimurile de rezonanță globală (RCG), impedanța receptorului descrie diagrama-loc geometric [5]:

$$R_2^2 + X_2^2 + \frac{\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{22}^{*} + \underline{A}_{12}\underline{A}_{21}^{*})}{\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*})} R_2 + \frac{\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{22}^{*} - \underline{A}_{12}\underline{A}_{21}^{*}) + 1}{\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*})} X_2 + \tag{24}$$

$$+ \frac{\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{12}\underline{A}_{22}^{*})}{\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*})} = 0.$$

Există cîte o valoare a acestei impedanțe căreia îi corespunde o valoare maximă a puterii active transferate receptorului (pasiv) atunci cînd valoarea efectivă fie a tensiunii fie a curentului de alimentare sînt menținute constante.

Or, pentru diferite valori, constante, ale puterii active furnizate receptorului, impedanța receptorului descrie diagramele-loc geometric [2]:

$$R_2^2 + X_2^2 + \frac{2\,\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^{*})P_2 - U_1^2}{A_{11}^2 P_2} R_2 - \frac{2\,\mathcal{I}m(\underline{A}_{11}\underline{A}_{12}^{*})}{A_{11}^2} X_2 + \frac{A_{12}^2}{A_{11}^2} = 0, \tag{25}$$

respectiv

$$R_2^2 + X_2^2 + \frac{2\,\mathcal{R}e\,(\underline{A}_{21}\underline{A}_{22}^{*})\,P_2 - I_1^2}{A_{21}^2 P_2} R_2 - \frac{2\mathcal{I}m\,(\underline{A}_{21}\underline{A}_{22}^{*})}{A_{21}^2} X_2 + \frac{A_{22}^2}{A_{21}^2} = 0, \tag{26}$$

după cum cuadripolul considerat este alimentat fie sub tensiune de valoare efectivă constantă, fie sub curent de valoare efectivă constantă.

Ecuațiile (25) și (26) reprezintă cîte un fascicul liniar de cercuri, de tip hiperbolic [6].

În prealabil este util să se stabilească condițiile în care un CDLPR este capabil să realizeze, cu receptori pasivi, regimurile RCG. În acest scop este necesar ca cel puțin un arc al cercului (24) să fie situat în semiplanul $R_2 \geqslant 0$. Sînt de deosebit două situații distincte: a) cercul (24) nu conține originea și atunci trebuie să fie situat în întregime în semiplanul $R_2 \geqslant 0$, parametrii fundamentali ai cuadripolului satisfăcînd relațiile

$$\operatorname{sign} \mathcal{I}m\,(\underline{A}_{12}\underline{A}_{22}^{*}) = \operatorname{sign} \mathcal{I}m(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*}) = -\operatorname{sign} \mathcal{I}m(\underline{A}_{11}\underline{A}_{22}^{*} + \underline{A}_{12}\underline{A}_{21}^{*}); \tag{27}$$

b) cercul (24) conține originea și atunci în mod implicit un arc al cercului este cuprins în semiplanul $R_2 \geqslant 0$; în acest caz este necesar ca:

$$\operatorname{sign} \mathcal{I}m\,(\underline{A}_{12}\underline{A}_{22}^{*}) = -\operatorname{sign} \mathcal{I}m\,(\underline{A}_{11}\underline{A}_{21}^{*}). \tag{28}$$

Regimurile RCG în care se transferă receptorului o putere activă maximă se pot determina impunînd fie cercului (25) (în cazul alimentării sub tensiune de valoare efectivă constantă), fie cercului (26) (la o alimentare sub curent de valoare efectivă constantă), să fie tangente cercului (24).

4. Concluzii

1. În regimurile permanente sinusoidale care realizează fie rezonanţa la poarta de ieşire, fie rezonanţa globală a unui CDLPR, puterea activă transferată unui receptor pasiv poate avea o valoare maximă, în cazul alimentării cuadripolului fie sub o tensiune de valoare efectivă constantă, fie sub un curent de valoare efectivă constantă.

2. Valorile maxime ale puterilor active transferate receptorului, în regimurile care realizează rezonanţa la poarta de ieşire, sînt date de relaţiile (7), respectiv (13).

Primită la 17 XI 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de electrotehnică şi măsuri electrice

BIBLIOGRAFIE

1. Rosman H., *Teoreme de transfer a puterii active maxime în regimurile permanente sinusoidale rezonante ale cuadripolilor diporţi, liniari, pasivi şi reciproci* (I). Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, s. III, pp. 17—24.
2. Rosman H., Braier A., *Randamentul transmisiei energiei electrice prin cuadripoli* (IV). Bul. Inst. polit. Iaşi, 1955, **I (V)**, *1—2*, pp. 159—172.
3. Răduleţ R. *Bazele teoretice ale electrotehnicii*. Vol. **III**, Lit. Învăţ., Buc., 1955, p. 138.
4. Rosman H., *Asupra teoremei transferului puterii active maxime*. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 335—340.
5. Rosman H., *Rezonanţa globală la porţile de acces ale unui cuadripol diport liniar, pasiv şi reciproc, în regim permanent sinusoidal*. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, s. III, pp. 19—24.
6. Vrînceanu Gh., *Geometrie analitică şi proiectivă*. Ed. Tehn., Buc., 1954, p. 107.

THÉORÈMES DE TRANSFERT DE LA PUISSANCE ACTIVE MAXIMUM EN RÉGIMES PERMANENTS SINUSOÏDAUX RÉSONANTS DES QUADRIPÔLES DIPORTS, LINÉAIRES, PASSIFS ET RÉCIPROQUES (II)

(Résumé)

Dans les régimes permanents sinusoïdaux qui réalisent soit la résonance à la porte d'entrée, soit la résonance globale aux portes d'un quadripôle diporte, linéaire, passif et réciproque, la puissance active transférée à un récepteur passif peut avoir une valeur maximum lorsqu'on alimente le quadripôle soit sous une tension de valeur effective constante, soit sous un courant de valeur effective constante.

Les valeurs maximum des puissances actives transférées au récepteur, dans les régimes qui réalisent la résonance à la porte de sortie, sont données par les relations (7), respectivement (13).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 621.217.77

POSIBILITATEA MĂSURĂRII FACTORULUI DE PUTERE MEDIU ÎN REȚELE TRIFAZATE FĂRĂ CONDUCTOR NEUTRU, CU TENSIUNI ECHILIBRATE ȘI CURENȚI DESECHILIBRAȚI, CU AJUTORUL UNUI FAZMETRU SAU AL UNUI WATTMETRU MONOFAZAT

DE

LAURIAN PREDA

Comunicare prezentată în sesiunea științifică a C.N.C.S. Iași, din 15—16 decembrie 1967

1. Introducere

Factorul de putere mediu ($\cos\varphi$) în rețele trifazate fără conductor neutru, cu tensiuni echilibrate și curenți desechilibrați, nu poate fi măsurat direct cu fazmetrul trifazat. În prezent el se determină indirect, măsurînd puterea activă și reactivă, calculînd $\operatorname{tg}\varphi$, și obținînd apoi $\cos\varphi$ [1], [2]. Metoda este dificilă și solicită instrumente de măsurare relativ complexe și scumpe (două wattmetre trifazate).

Folosind rezultatele unei lucrări anterioare [3], ne-am propus să găsim o metodă mai simplă, care cu ajutorul unui instrument de măsurare monofazat (fazmetru sau wattmetru), să permită determinarea factorului de putere mediu ($\cos\varphi$) în astfel de rețele.

2. Metoda de măsurare

Considerăm o rețea trifazată fără nul cu tensiuni echilibrate și curenți desechilibrați ale căror valori efective sînt:

$$|\bar{I}_R| = a\,, \quad |\bar{I}_S| = b, \quad |\bar{I}_T| = c.$$

Dacă factorul de putere este inductiv iar $a \geqslant b \geqslant c$ și se procedează la descompunerea în componente simetrice, rezultă diagrama fazorială din fig. 1.

Factorul de putere mediu ($\cos\varphi$) este cosinusul unghiului dintre fazorul tensiunii de fază și fazorul componentei directe a curentului de pe aceeași fază [4]. Montînd în această rețea un fazmetru monofazat, cu bobina de curent în serie pe faza cea mai încărcată (R) și bobina de tensiune legată între fazele de încărcare maximă și medie (R și S) se măsoară $\cos\theta$, unde θ este unghiul între $\bar{U}_{RS}$ și $\bar{I}_R$ (fig. 1).

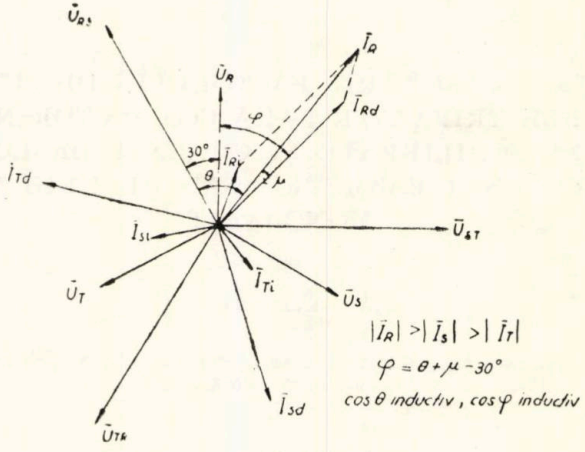


Fig. 1

Din fig. 1. rezultă

$$\cos\varphi = \cos(\theta + \mu - 30°), \tag{1}$$

unde μ este unghiul între fazorul curentului de pe faza cea mai încărcată ($\bar{I}_R$) și componenta sa directă ($\bar{I}_{Rd}$).

Notînd $p = b/a$ și $q = c/a$, pentru $a \geqslant b \geqslant c$, are loc relația [3]:

$$\operatorname{tg}\mu = \frac{p^2 - q^2}{\sqrt{3} + \sqrt{2p^2 + 2q^2 + 2p^2q^2 - 1 - p^4 - q^4}}. \tag{2}$$

În cazul considerat ($a \geqslant b \geqslant c$), din (2) rezultă imediat că totdeauna $0 \leqslant \mu \leqslant 30°$.

Utilizînd (1) și (2) se obține

$$\cos\varphi = \frac{A}{B}, \tag{3}$$

în care s-a notat

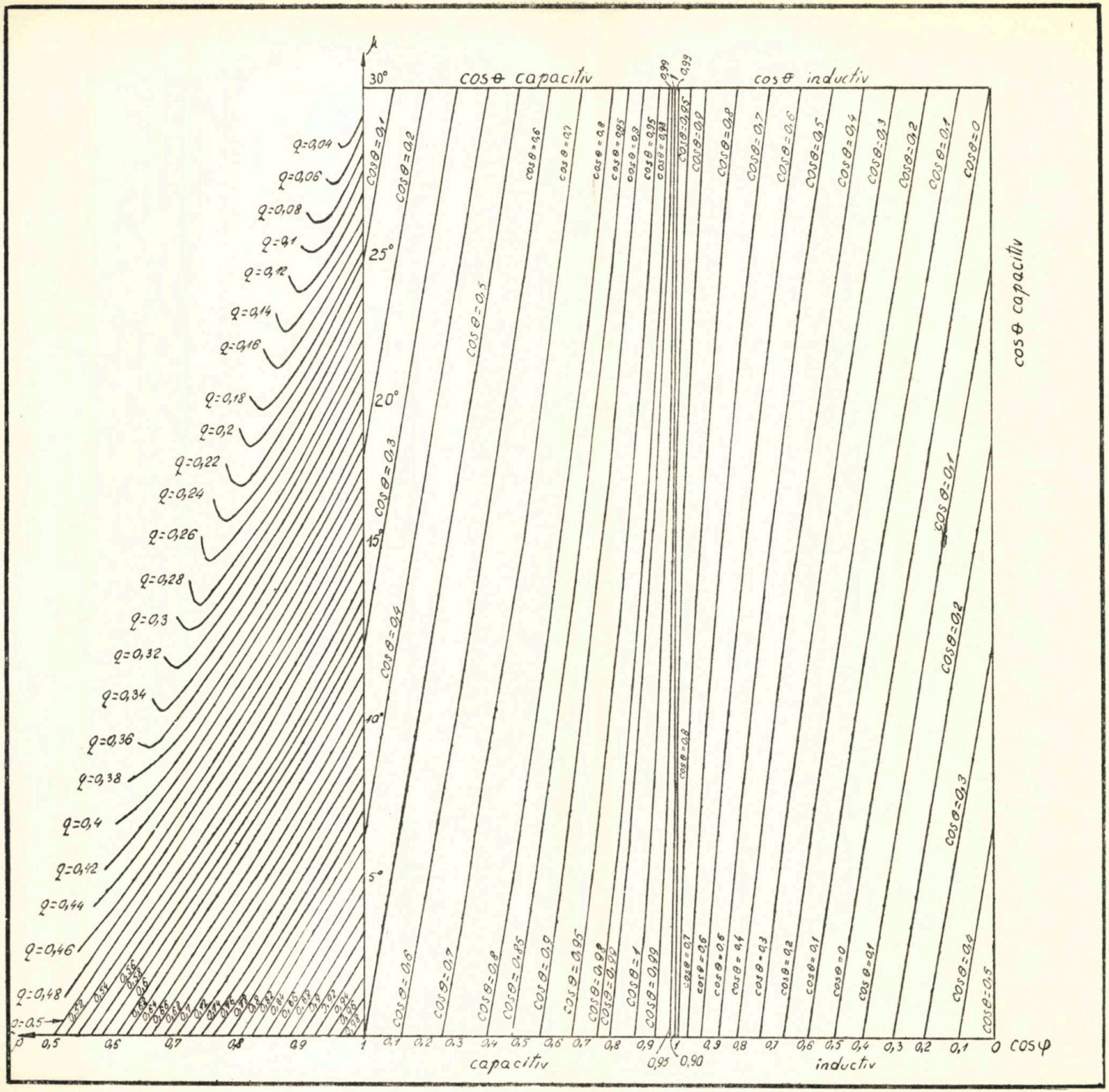

λ
30°
25°
20°
15°
10°
5°
cos φ capacitiv
cos φ inductiv
cos φ capacitiv
capacitiv
inductiv
0 cos φ
0,95
0,90
q=0,04
q=0,06
q=0,08
q=0,1
q=0,12
q=0,14
q=0,16
q=0,18
q=0,2
q=0,22
q=0,24
q=0,26
q=0,28
q=0,3
q=0,32
q=0,34
q=0,36
q=0,38
q=0,4
q=0,42
q=0,44
q=0,46
q=0,48
q=0,5

Fig. 2

$$(4)\quad \begin{cases} A = \cos\theta\,[3 + p^2 - q^2 + \sqrt{3}\,\sqrt{4q^2 - (p^2 - q^2 - 1)^2}] - \\ \quad - \sqrt{1 - \cos^2\theta}\,[\sqrt{3}(p^2 - q^2 - 1) - \sqrt{4q^2 - (p^2 - q^2 - 1)^2}], \\ B = 2\sqrt{2}\,\sqrt{1 + p^2 + q^2 + \sqrt{3}\,\sqrt{4q^2 - (p^2 - q^2 - 1)^2}}. \end{cases}$$

Deoarece relația (3) este complicată, a fost trasată nomograma din fig. 2, ce determină direct $\cos\varphi = f(p, q, \cos\theta)$.

Cunoscînd $\cos\theta$ (măsurat cu un fazmetru monofazat) și $|\bar{I}_R|$, $|\bar{I}_S|$, $|\bar{I}_T|$ (ce pot fi măsurați cu ampermetrele obișnuite de pe tablou), se calculează p și q iar apoi cu ajutorul nomogramei se determină μ și factorul de putere mediu al rețelei trifazate cu tensiuni echilibrate și curenți desechilibrați.

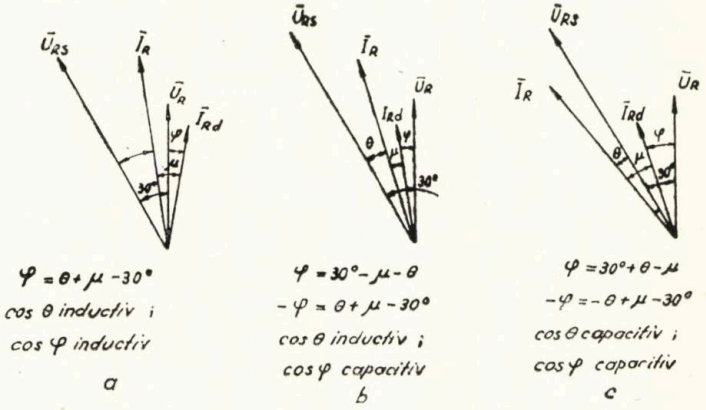


Fig. 3

Dacă se cunoaște valoarea tensiunii de linie, metoda poate fi utilizată și în cazul folosirii unui watmetru monofazat (montat în același mod ca și fazmetrul monofazat), calculînd întîi $\cos\theta$ și folosind apoi nomograma.

Această nomogramă a fost construită pentru ambele domenii (inductiv și capacitiv), atît pentru $\cos\theta$ cît și pentru $\cos\varphi$. Există posibilitatea să se obțină $\cos\varphi$ capacitiv pentru $\cos\theta$ inductiv și reciproc (fig. 3).

Metoda propusă a fost verificată și experimental [5].

3. Concluzii

1. În rețele trifazate fără nul, cu tensiuni echilibrate și curenți dezechilibrați, factorul de putere mediu ($\cos\varphi$), poate fi determinat în funcție de factorul de putere monofazat al fazei cu încărcarea maximă și valorile efective ale curenților ((3), (4)).

2. Aplicarea metodei se simplifică sensibil dacă se folosește nomograma din fig. 2, ce dă direct $\cos\varphi = f(p, q, \cos\theta)$.

3. Metoda propusă este mai simplă și folosește aparate mai ieftine (un fazmetru sau wattmetru monofazat) decît cea utilizată în prezent (care necesită două wattmetre trifazate).

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de electroenergetică

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Manualul inginerului electrician*, Vol. **1**, Ed. tehn., Buc., 1953.
2. Baida I., *Curs general de măsurări electrice*. E.E.S., Buc., 1959 (trad. din l. rusă).
3. Preda, L., *Sur la détermination des composantes symétriques par voie analytique dans un réseau triphasé à trois conducteurs*. Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV** (**XVIII**), *3—4*.
4. Fränkel D., *Folosirea metodei componentelor simetrice la măsurarea puterii, respectiv energiei active și reactive, în sistemele trifazate cu trei conductori*. Electrotehnica, 1955, **III**, *2—3*, pp. 51—60.
5. Preda L., Teză de doctorat, Vol. **1**, Inst. polit. Iași, 1968, pp. 62—63.

DIE MÖGLICHKEIT DER MESSUNG DES DURCHSCHNITTLICHEN LEISTUNGS-FAKTORS MIT HILFE EINES PHASENMESSERS ODER EINES EINPHASIGEN WATTMETERS; DIE MESSUNG WIRD IM DREIPHASIGEN NETZ OHNE NULLEITER BEI SYMETRISCHER SPANNUNG UND UNSYMETRISCHEM STROM VORGENOMMEN

(Zuzammenfassung)

Gegenwärtig wird der durchschnittliche Leistungsfaktor relativ schwierig ermittelt, in dem zwei dreiphasige Wattmeter benützt werden. Es wird eine einfachere Methode vorgeschlagen, wobei ein einphasigen Phasenmesser, drei Strommesser (Amperemeter) und ein Nomogramm benützt werden.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C.Z. 621.311 ; 338.978

DAUNELE PROVOCATE DE ÎNTRERUPERILE ÎN ALIMENTAREA CU ENERGIE ELECTRICĂ A UNEI ZONE INDUSTRIALE

DE

A. POEATĂ, ADINA SAVA, D. IVAS și VIRGIL ALEXANDRESCU

Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Cu ocazia întocmirii unui studiu privind optimizarea schemei de alimentare cu energie electrică a unei zone industriale, autorii au stabilit daunele provocate de întreruperile în alimentarea cu energie electrică a acestei zone.

Avînd în vedere importanța acestor date la stabilirea nivelului optim al gradului de siguranță al schemelor și regimurilor de funcționare a sistemelor electrice, în cele ce urmează se prezintă cele mai importante dintre rezultatele obținute.

Zona industrială analizată cuprinde următoarele unități industriale: fabrica de produse din mase plastice, fabrica metalurgică (țevi și profile sudate), fabrica de ulei, fabrica de filatură și țesătorie, precum și fabrica de mobilă. Datorită caracterului neomogen al acestei zone, se prezintă separat daunele pentru fiecare unitate.

2. Rezultatele cercetării

În cele ce urmează se păstrează metodologia folosită în [1], în care s-au prezentat valorile daunelor provocate de întreruperea alimentării cu energie electrică la fabricarea produselor din mase plastice.

Pentru fiecare întreprindere s-a analizat procesul tehnologic, structura prețului de cost al producției și s-au trasat curbele de variație a duratei întreruperii producției funcție de durata de întrerupere a alimentării $\theta_p = f(\theta)$.

S-au stabilit apoi daunele pe categorii: D_1 — rebuturi în producție și deteriorarea materiei prime; D_2 — avarii și deranjamente ale utilajului; D_3 — amortismente și cheltuieli generale; D_4 — salarii plătite inutil pe perioada întreruperii; D_5 — venit net pierdut prin nerealizarea producției.

Pe baza acestor daune s-au trasat curbele rezultante ale daunelor totale în funcție de timpul de întrerupere a alimentării și daunele specifice pentru fiecare întreprindere.

2.1. Fabrica metalurgică

Întreprinderea analizată fabrică țevi sudate pe trei linii tehnologice independente. Mai dispune încă de două linii de profile și o secție de finisaj. Producția fabricii este de 150 000 tone/an; se lucrează în trei schimburi, iar puterea medie absorbită este de 3 MW. În principiu, procesul tehnologic este următorul:

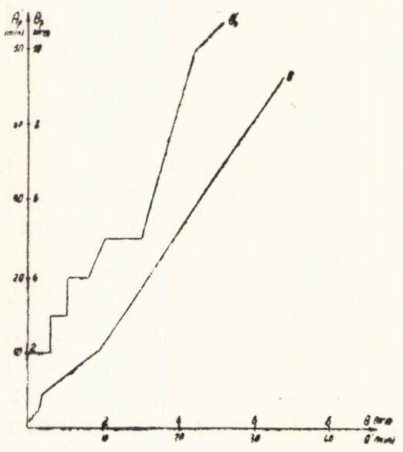


Fig. 1

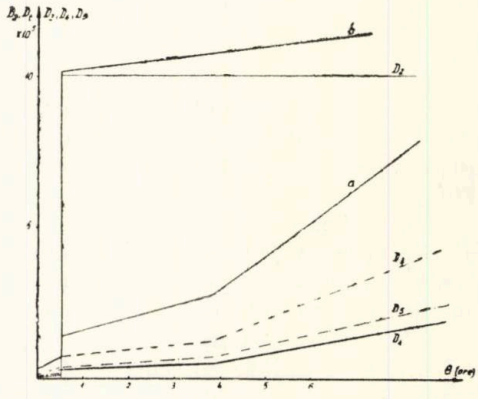


Fig. 2

Banda de oțel, desfășurată cu ajutorul unui dispozitiv special, este antrenată printr-un sistem de role la mașina de îndreptat, trece prin dispozitivul de tăiat și sudat capetele benzilor, este sablată, se prelucrează marginile și apoi este transformată în țeavă. Țevile tăiate pe dimensiuni sînt trecute pe o altă cale de role pentru a fi introduse într-un cuptor. După încălzire, țevile se prelucrează în reductorul alungitor, se taie la dimensiuni, se filetează și apoi sînt zincate.

Timpul după care se reia procesul de producție după reapariția tensiunii este condiționat de punerea în funcție a întregii linii, operație care trebuie efectuată într-o anumită ordine. Din datele statistice existente în între-

prindere pe un interval de doi ani, se constată că repornirea are loc conform graficului din fig. 1.

Daunele D_1 şi D_2 sînt neglijabile. Dacă întreruperea este de peste 30 min, dauna D_2 se apreciază la cca 1 milion lei, în acest caz producîndu-se defectarea cuptorului. Deoarece există soluţii locale pentru evitarea acestei daune, calculele s-au efectuat cu şi fără considerarea ei.

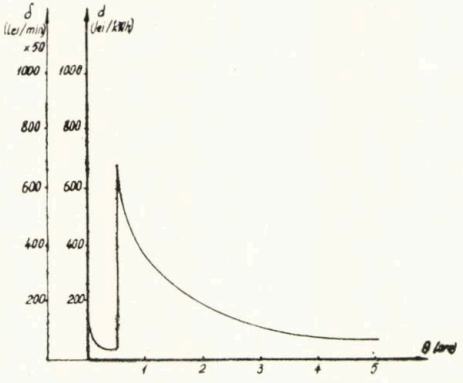


Fig. 3

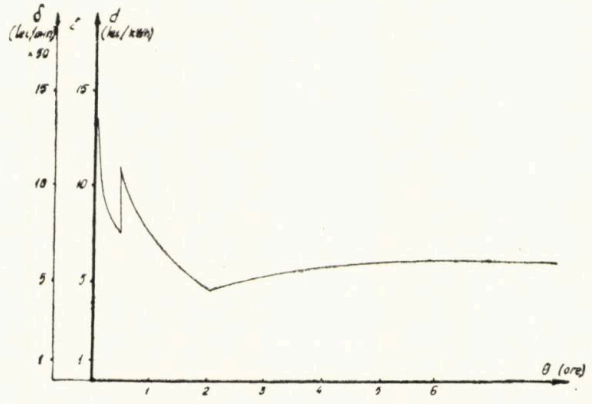


Fig. 4

În fig. 2 s-au reprezentant curbele daunelor $D_2, \ldots, D_5$ şi dauna totală D în funcţie de timpul de întrerupere a alimentării. Curba a reprezintă daunele totale în ipoteza $D_2 = 0$, iar curba b daunele totale în ipoteza $D_2 \neq 0$.

În fig. 3 sînt date daunele specifice δ (în lei/min) şi d (în lei/kWh) pentru cazul $D_2 = 0$, iar în fig. 4 aceleaşi daune pentru $D_2 \neq 0$.

2.2. Fabrica de ulei

Întreprinderea este de construcție recentă. Materia primă, seminţele de floarea soarelui, este prelucrată complex, obţinîndu-se următoarele produse: ulei brut, ulei comestibil rafinat, margarină, ulei tehnic, sonit şi acizi graşi. Se mai obţin ca produse secundare ale procesului tehnologic, oxigen tehnic şi şrot furajer.

Considerînd uleiul de toate categoriile ca produs principal, producţia fabricii însumează 40 000 tone/an. Puterea medie absorbită este de 1 600 kW.

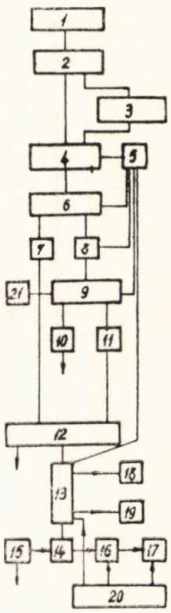


Fig. 5

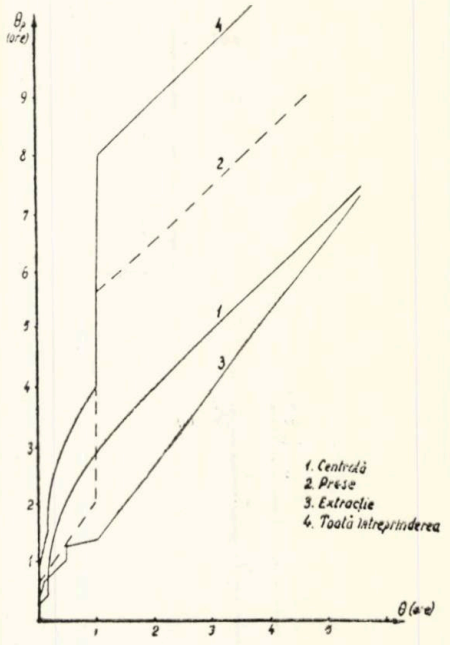


Fig. 6

Procesul tehnologic se desfăşoară conform schemei de fig. 5, în următoarea succesiune: materia primă curăţată mecanic (*1*), uscată (*2*) este fie depozitată (*3*), fie trecută direct la decojitor (*4*). Miezul este măcinat, uscat şi presat (*6*), obţinîndu-se uleiul brut (*7*) şi brochenul (rezid) (*8*). În procesul tehnologic se foloseşte abur de la centrala termică proprie (*5*). Brochenul, după o prelucrare prealabilă trece la un extractor (*9*) în care se obţine, prin dizolvare în benzină, şrotul (*10*) şi miscela (*11*), care trece prin linia de preparaţie ulei, unde se extrage benzina. Uleiul obţinut pe această cale, ca şi cel brut, trece la rezervoarele (*12*) şi apoi la rafinare (*13*). Din uleiul rafinat, o parte este livrat ca produs finit (*19*), iar restul este hidrogenat (*14*) pentru

a se obţine margarină (*16*). Hidrogenul se obţine în staţia de electroliză (15). De asemenea există şi o staţie de frig (*20*).

Pentru analiza daunelor s-au trasat mai întîi curbele $\theta_p = f(\theta)$.

Utilajele din această întreprindere fiind de putere relativ mică, motoarele de antrenare lucrează la tensiunea de 0,4 kV. Ele se conectează la reţea prin intermediul unor întrerupătoare care, la scăderea sau dispariţia tensiunii, declanşează. Deoarece după revenirea tensiunii întrerupătoarele trebuie să fie conectate manual în majoritatea secţiilor, timpul θ_p este mai mare decît θ şi anume chiar cu timpul de cuplare al agregatelor din secţie, în ordinea cerută de procesul tehnologic. Dacă durata întreruperii este peste 1/2 oră pornirea extractorului durează 1 oră, fiind necesară golirea lui. Dacă durata întreruperii depăşeşte 1 oră, agregatele sînt golite de materia primă şi deci intrarea în funcţiune a întregii linii se consideră după încheierea unui ciclu tehnologic. Această situaţie apare la secţiile de prese şi extracţie.

În fig. 6 sînt date curbele $\theta_p = f(\theta)$ pentru diferite secţii şi pentru întreaga întreprindere. Se poate lua în consideraţie o asemenea caracteristică deoarece, deşi există sortimente diferite, ele sînt în flux continuu. Dauna D_1 este neglijabilă, iar dauna D_2 nu există. Valorile celorlalte daune sînt: $D_3 = 28$ lei/min, $D_4 = 10$ lei/min şi $D_5 = 130$ lei/min.

În fig. 7 s-a reprezentat dauna totală în funcţie de timpul de întrerupere a alimentării, iar în fig. 8, daunele specifice δ (lei/min) şi d (lei/kWh nelivrată).

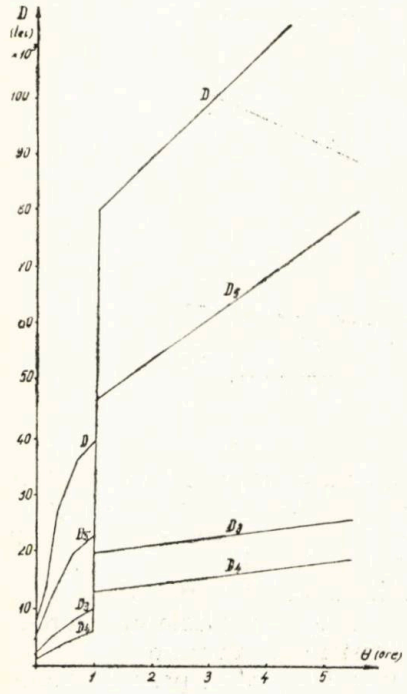


Fig. 7

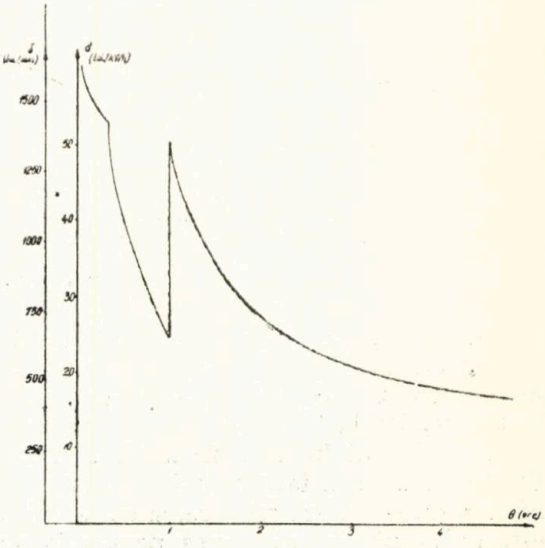


Fig. 8

2.3. Fabrica de filatură şi ţesătorie

Un studiu similar a fost publicat de alt colectiv [2]. Folosind aceeaşi metodologie de calcul, s-au obţinut unele rezultate diferite, fapt care se explică prin particularităţile întreprinderilor ce au stat la baza analizelor. Prin considerarea rezultatelor noastre se vor putea adopta valori medii pentru daunele provocate de întreruperile în alimentarea cu energie electrică în cazul unor studii generale de siguranţă.

Întreprinderea analizată are secţii de filatură, ţesătorie şi finisaj. Procesul tehnologic este similar celui descris în [2] iar puterea medie absorbită reprezintă 4 200 kW. Caracteristica întreruperii producţiei în funcţie de întreruperea alimentării este $\theta_p = \theta + 10'$ pentru filatură şi $\theta_p = \theta$ pentru finisaj şi ţesătorie. Timpul de 10 min în reluarea procesului de producţie după reapariţia tensiunii este necesar pentru pornirea motoarelor şi reorganizarea procesului de producţie.

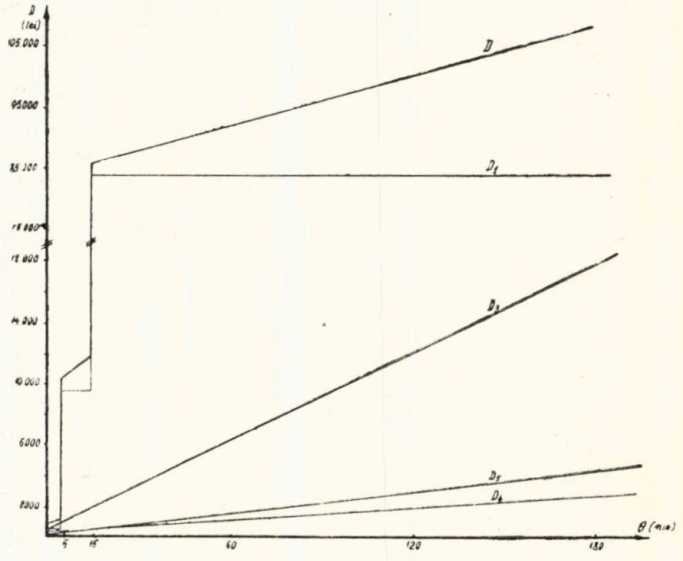


Fig. 9

Dauna D_1 apare numai la secţia de finisaj. La o întrerupere de ordinul secundelor ard cca 25 m pînză la maşina de gazat. La vopsitorie, după o întrerupere $\theta \geqslant 5$ min se degradează materialul ce se găseşte în faza de acidulare, iar la întreruperi cu o durată de $\theta \geqslant 15$ min se degradează şi materialul aflat în faza premergătoare acidulării. La stabilirea daunei s-a ţinut seama că în faza de acidulare, meterialul se află în medie un timp de 25 min după fiecare trei ore, şi s-a admis că distribuţia în timp a avariilor este uniformă. De asemenea pentru întreruperi $\theta \geqslant 15'$ se produc daune la vopsitoria în fir în valoare de 7800 lei.

În concluzie, a rezultat: pentru $\theta \leqslant 5'$, $D_1 = 500$ lei; pentru $\theta = 5' \ldots 15'$, $D_1 = 7\,500$ lei, iar pentru $\theta \geqslant 15'$, $D_1 = 83\,300$ lei. Curbele daunelor în funcție de durata întreruperii sînt prezentate în fig. 9, iar daunele specifice în fig. 10.

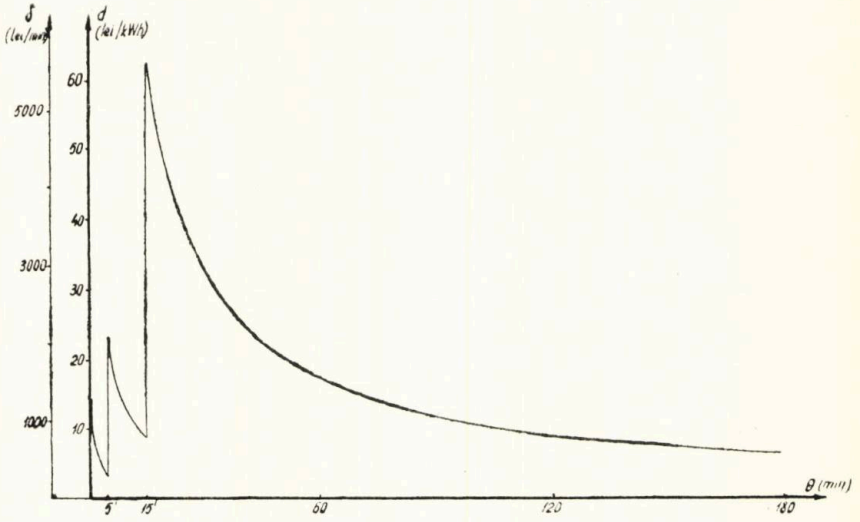


Fig. 10

2.4. Fabrica de mobilă

Întreprinderea analizată, de construcție recentă, dotată cu echipament modern, produce mobilă garnituri și mobilă curbată.

Procesul tehnologic constă în esență în prelucrarea pe mașini unelte a scîndurii, realizarea de elemente și panouri care se asamblează apoi manual. Procesul de finisaj se face cu ajutorul mașinilor, dar nu poate fi mecanizat complet. Neglijînd ușoara întîrziere în reorganizarea procesului de producție după reapariția tensiunii, la operațiile executate pe mașini se poate considera $\theta_p = \theta$.

La stabilirea funcției $\theta_p = f(\theta)$ pentru întreaga întreprindere, trebuie să se țină seama de faptul că o parte din operații se fac manual. La întreruperi în timpul zilei, dacă există un stoc suficient de materiale prelucrate pe mașini, producția manuală nu se întrerupe. Dacă întreruperea are loc în timpul nopții, atunci $\theta_p = \theta$ pentru întreaga întreprindere.

Daunele D_1 apar la întreruperi de peste 60 min, din cauza degradării scîndurilor din camerele de uscare; este neglijabilă (500 lei). Dauna D_2 nu apare. Celelalte daune sînt: $D_3 = 30$ lei/min, $D_4 = 47$ lei/min și $D_5 = 31{,}5$ lei/min.

La aprecierea acestor daune s-a ținut seama de regimul de lucru al fabricii în anul 1966, cu două schimburi complete, iar al treilea în proporție de 70%.

În fig. 11 sînt date daunele D_1 ,..., D_5 și dauna totală D pentru o întrerupere totală a producției și daunele D_1' ,..., D_5' în ipoteza întreruperii producției numai pe mașini, apreciată la 65% din întreaga producție. În fig. 12 s-au reprezentat daunele specifice atît în cazul întreruperii totale a producției cît și pentru cazul întreruperii în proporție de 65%.

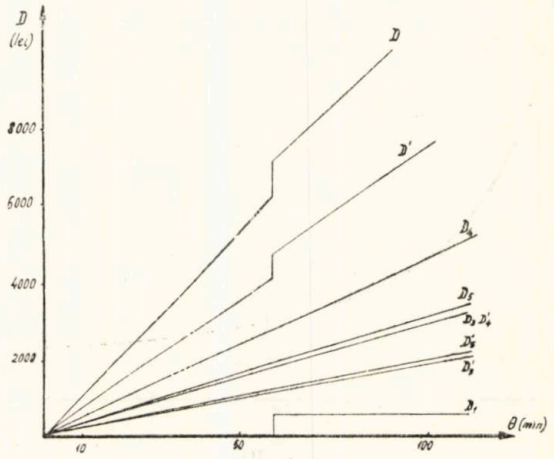


Fig. 11

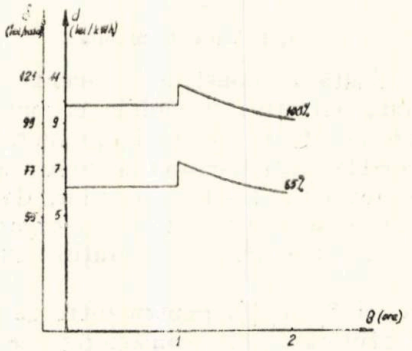


Fig. 12

Pentru aprecierea valorilor medii ale daunelor specifice δ și d, s-au trasat în fig. 13 și 14 curbele respective pentru întreagă zonă industrială analizată, considerînd și fabrica de mase plastice. Curbele *a* din fig. 13 și 14 sînt trasate cu considerarea daunei D_2 la fabrica metalurgică, iar curbele *b* fără considerarea ei.

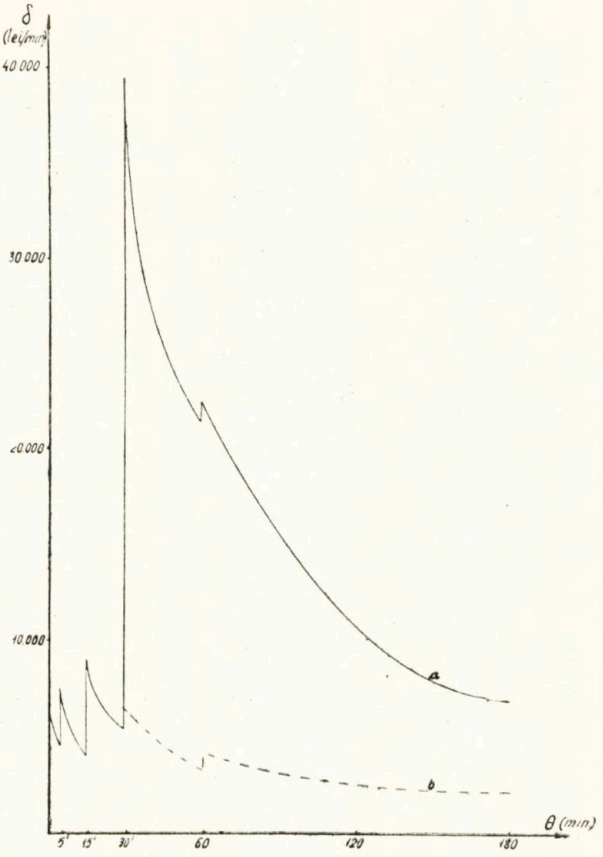

δ
(lei/min)
40.000
30.000
20.000
10.000
a
b
θ (min)
5'
15'
30'
60
120
180

Fig. 13

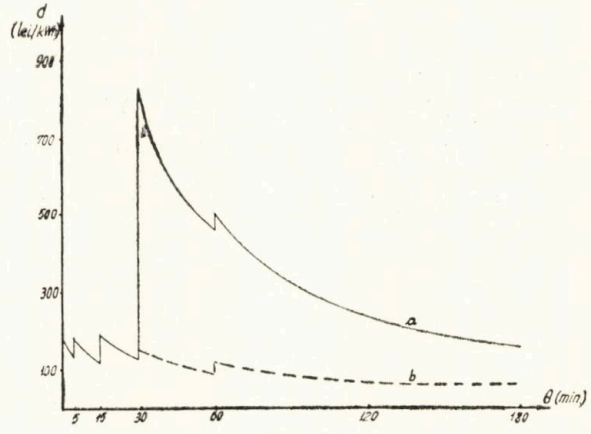

d
(lei/km)
900
700
500
300
100
a
b
θ (min)
5
15
30
60
120
180

Fig. 14

3. Concluzii

1. Dauna D_2 crește mult valoarea daunelor specifice și de aceea trebuia considerată numai în cazul cînd nu poate fi evitată prin măsuri speciale locale.

2. Daunele specifice pentru întreaga zonă analizată, fără considerarea daunei D_2, au valori cuprinse între limitele $d = 190 \ldots 60$ lei/kWh și $\delta = 9\,200 \ldots 2\,000$ lei/min.

3. Este important de remarcat că valoarea ridicată a daunelor specifice se datorește în special daunelor D_3 și D_5.

4. Avînd în vedere perioadele diferite pentru amortizarea investițiilor în industrie și în sistemele energetice, precum și faptul că dauna D_5 s-a calculat fără considerarea stocării produselor finite, *considerăm că la determinarea nivelului de siguranță optimă a sistemului de alimentare cu energie se pot adopta pentru daunele specifice valori mai mici decît cele rezultate.*

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de electroenergetică

BIBLIOGRAFIE

1. Poeată Al., Preda L., Daniș A., *Daunele provocate de întreruperea alimentării cu energie electrică la fabricarea produselor din mase plastice.* Bul. Inst. polit. Iași, 1966, **XII (XVI)**, *1–2.*
2. Guțu C., Petcu M., Soci A., *Calculul efectelor economice provocate de întreruperile electrice la filaturile de bumbac și la finisajul țesăturilor de bumbac.* Ind. textilă, 1962, *8.*

PRÉJUDICES PORTÉS À UNE ZONE INDUSTRIELLE À CAUSE DES INTERRUPTIONS DANS L'ALIMENTATION AVEC DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

(Résumé)

Pour déterminer le niveau de sûreté optimum des réseaux électriques, il faut posséder des données concernant les préjudices portés par l'interruption de la livraison de l'énergie électrique. Les auteurs déterminent ces préjudices pour une fabrique métallurgique, une fabrique d'huile, une fabrique de filature et tissage et pour une fabrique de meubles.

On établit pour chacune de ces fabriques la dépendance existant entre le temps d'interruption de l'alimentation et le temps d'interruption de la production.

On présente aussi les préjudices spécifiques (pour un KWh non livré et pour une minute d'interruption) en fonction de la durée de l'interruption.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D. K. 621.313.

ÜBER EINIGE BEGRENZUNGSMÖGLICHKEITEN DER IN DEN KREISEN DES SELBSTERREGTEN DREHSTROMSTROMWENDERGENERATORS FLIESSENDEN STRÖME

VON

IOSIF BERGMAN

1. Vorwort

Wie bekannt ist [1], [2], ist die Verwendung des selbsterregten Drehstromstromwendergenerators in den frequenzgesteuerten regelbaren elektrischen Antrieben, durch den in gewissen Zuständen unzulässig grossen Strömen die durch dessen Kreisen fliessen, begrenzt.

In [1] wird die Verwendung eines in dessen Primärkreis in Reihe geschalteten Widerstandes zur Verminderung dieser Ströme, vorgeschlagen. Hier wird das theoretische und erfahrungsmässige Studium dieses Verfahrens, dargestellt.

Es sei bemerkt das in [3] einige Probleme der Arbeit der selbsterregten Drehstromstromwendermaschine mit einem in Primärkreis in Reihe geschalteten Widerstand, dargestellt sind. Unter anderen werden dort die Ausdrücke der Frequenz der selbsterregten Ströme falls eine Induktanz oder ein Kondensator in Reihe geschaltet sind, erläutert. Der in Reihe geschaltete Wirkwiderstand, hat, wie theoretisch erforscht wurde, auf den Frequenzwert keinen Einfluss.

Hier werden die Ausdrücke der Frequenz, die man aus den imaginären Teil der Selbsterregungsbedingung des Generators, die für den allgemeinen Fall in [3] und [4] dargestellt ist, erziehlt hat, nicht wiedergegeben.

2. Berechnung der im Ständerkreis fliessenden Strome und der Klemmenspannung

Um den Einfluss des in Reihe zum Primärkreis geschalteten Widerstandes auf den im Ständerkreis fliessenden Ströme und der Klemmenspannung erforschen zu können wird die in [5] dargestellte Rechenmethode dazu erweitert.

Die Hauptinduktivität der Ständerwicklung des Generators, L_1, kann aus den reellen Teil der Selbsterregungsbedingung (1) aus [3] oder aus [4], folgender Weise ausgedrückt werden:

$$L_1 = \frac{r_1 + r_s + r_{1t} + K_t^2 (r_2 + r_{2t})}{2\pi p n K_t K_m \sin \alpha}. \tag{1}$$

Aus der rechnerischen oder erfahrungsmässigen Kurve $L_1 = f(I_m)$ die Beispielsweise in Abb. 3 von [5] dargestellt ist, wird der fiktive Strom I_m entzogen.

Falls der in Reihe geschaltete Wirkwiderstand r_s klein ist (annähert sich zu $r_1 + r_{1t}$) wird er den Wert von L_1 in geringem Mass beeinflussen, weil der Wert des Zählers von (1) besonders vom Glied $K_t^2 (r_2 + r_{2t})$ bestimmt wird. Wie bekannt ist, ist K_t grösser als 1 auch wenn K sich in der Nähe von 1 befindet. Zugleich ist der Wert des Widerstandes r_2, der den Bürstenstromwenderkontakt eingegliedert hat, auch verhältnissmässig gross. Also diesmal wird I_m unverändert bleiben.

Aus den in [1] dargestellten theoretischen Leistungsfluss ist, das beim Leerlauf die dem Generator zugeführte mechanische Leistung zur Deckung der von den selbsterregten Strömen verursachten Verluste verbraucht wird, ersichtlich. Weil in diesem Fall der Strom I_m und der Scheinwiderstand Z_0 [5] unverändert bleiben, muss beim in Reiche Schalten des Scheinwiderstandes $\underline{Z}_s = r_s + \mathrm{j} x_s$ die Ständerspannung sich vergrössern:

$$\underline{U}_1 = \underline{E}_1 + \underline{I}_1 \left[r_1 + r_s + \mathrm{j}\, 2\pi f_{LC} (L_{1s} + L_s) - \frac{j}{2\pi f_{LC} C_s} \right]. \tag{2}$$

Die in Reihe geschalteten Blindwiderstände beeinflussen nicht die Werte der Hauptinduktivität L_1 (1) und also des Stromes I_m.

Ähnlich wie in [5] wird der im Ständerkreis des Generators fliessende Strom mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$I_1 = \frac{U_1}{Z_0} = L_1 I_m \sqrt{\frac{A}{B}},$$

wo

$$A = 1 + 2K \cos \alpha + K^2 + \left(\frac{r_1 + r_s}{2\pi f_{LC} L_1} \right)^2 + \left(\frac{L_{1s} + L_s}{L_1} - \frac{1}{4\pi^2 f_{LC}^2 L_1 C_s} \right)^2 +$$

$$+ 2 \frac{r_1 + r_s}{2\pi f_{LC} L_1} K \sin \alpha + 2 \left(\frac{1}{4\pi^2 f_{LC}^2 L_1 C_s} - \frac{L_{1s} + L_s}{L_1} \right) (1 + K \cos \alpha), \tag{3}$$

$$B = \frac{R^2}{4\pi f_{LC}^2} + L^2 + (sL_1 K)^2 (1 + 2K \cos \alpha + K^2) +$$

$$+ 2sL_1 K \left[\frac{R}{2\pi f_{LC}} \sin \alpha + L(K + \cos \alpha) \right]$$

und die an den Klemmen einer Ständerphase erscheinende Spannung ist:

$$U_1 = 2\pi f_{LC} L_1 I_1. \tag{4}$$

Bei unveränderten Wert von I_m, vergrössern sich der Strom I_1 und die Spannung U_1 falls der Wirkwiderstand r_s, anwächst. Die Einschaltung eines Kondensators führt zur Vergrösserung des Stromes I_1 und der Spannung U_1, zu. Der Strom und die Spannung werden desto grösser je mehr die Kapazität C_s sich vermindert. Weil zugleich die Frequenz f_{LC} sich vergrössert [3], kann die Spannung U_1 rasch unzulässig gross werden.

Diese Eigenschaft, zusammen mit die der Vergrösserung der Frequenz, kann zur Erziehlung von Frequenz- und Spannungsstuffen die in den verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten dieses Generators von grosser Bedeutung sind, benützt werden. Die Erweiterung der Regelungsgrenzen der Frequenz und der Spannungen die man beim selbsterregten Drehstromgenerator durch Einschaltung von Kondensatoren in Reihe zum Ständerkreis erziehlen kann, kann in den regelbaren frequenzgesteuerten Antrieben, mit guttem Erfolg benützt werden.

Natürlich darf die Gefahr der Überspannungen in den Kreisen die Kondensatoren enthalten, nicht vernachlässigt werden.

Bei unverändertem Wert von I_m, vergrössern sich der Strom I_1 und die Spannung U_1 falls der Wirkwiderstand r_s anwächst und verkleinern sich häftig falls der induktive Blindwiderstand x_s, anwächst.

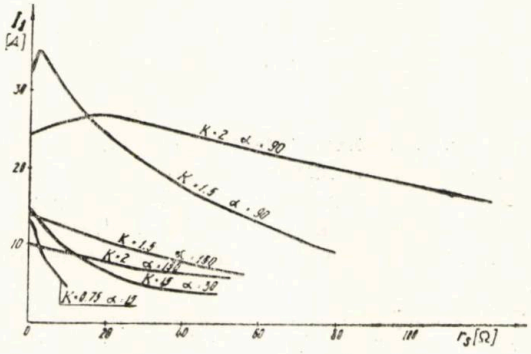


Abb. 1

Bei grössere Werte von r_s beginnt L_1 anzuwachsen was zur Verminderung von I_m, also von I_1 und U_1 beiträgt, bis die Entregung eintritt. Die Spannungsverminderung ist weniger auffallend weil eben L_1 sich vergrössert (4). So wird die Tatsache, das mit der Vergrösserung des im Primärkreis in Reihe geschalteten Wirkwiderstandes r_s, die selbsterregten Ströme und die Spannungen durch einen Höchstwert vorbei gehen, erklärt.

Abb. 1 stellt den Verlauf des Ständerstromes und Abb. 2 den der Klemmenspannung als Funktion des zum Primärkreis in Reihe geschal-

teten Wirkwiderstandes r_s, dar. Die Kurven wurden rechnerisch für $K = 0{,}75$ und $\alpha = 15°$; $K = 1{,}5$ ($\alpha = 30°$, $90°$, $150°$); $K = 2$ ($\alpha = 90°$, $150°$) bei der Drehzahl $n = 1\,500$ U/min., erziehlt. Die anderen zum rechnen nötigen Daten des Generators sind in [5], [6] und [7] gegeben. Aus diesen Kurven werden folgende Schlüsse gezogen:

a) Der Wert des Wirkwiderstandes r_s für welchen der Generator erregt bleibt, vergrössert sich zugleich mit den Übersetzungsverhältnis K und mit der Annäherung des Bürstenverdrehwinkels α zu 90°.

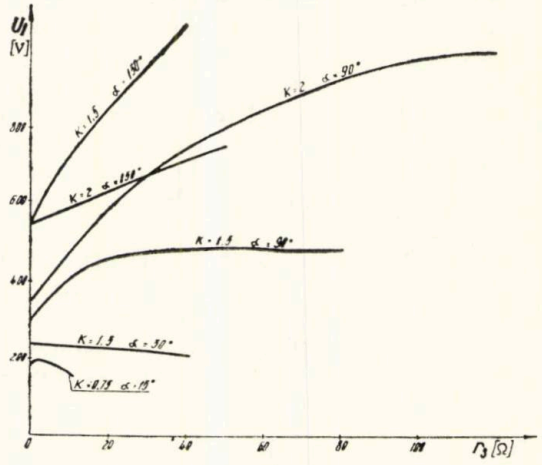


Abb. 2

b) Die Kurven des Stromes weisen mehr oder weniger ausgedrückte Höchstwerte, während die Spannungen ständig anwachsen. Für die kleinen Bürstenwinkelwerte werden die berechneten Ströme und Spannungen beim Anwachsen des Widerstandes r_s kleiner. Bei $\alpha = 150°$ ist die Verminderung des Stromes bis zur Entregung nicht bedeutendswert, während die Spannung U_1 rasch anwächst.

c) Von grosser Wichtigkeit ist die Bemerkung das die Verminderung des Stromes I_1 durch das in Reihe Schalten von Wirkwiderständen zum Ständerkreis zu gefährlich grossen Spannungen U_1 führen kann.

d) Die rechnerisch erziehlten Kurven sind, aus den in [5] dargestellten Gründen, als annähernde zu betrachten.

e) Der Wirkwiderstand der zur Verminderung der in den Kreisen des selbsterregten Drehstromstromwendergenerators fliessenden Strömen, benützt ist, muss genug gross sein, damit die Hauptinduktivität L_1 sich beträchtlich vergrössern soll, was den Strom I_m dem gemäss vermindert. Dieser Widerstand soll vorberechnet werden, weil ein Anwachsen desselben, von Null begonnen, offt zu unzulässig grossen Höchstwerte der Ströme und Spannungen führen kann, bevor diese sich zu vermindern beginnen. Natür-

lich führt der zu diesem Zweck benützte Wirkwiderstand zugleich zur Verminderung des Wirkungsgrades des selbsterregten Generators, ohne das die Frequenz sich verändern soll.

Durch die Vergrösserung des in Reihe geschalteten Blindwiderstandes x_s, werden der Strom I_1 und die Spannung U_1 kleiner, obwohl I_m sich nicht verändert, was zimlich schnell zur Entregung bringt. Wie aus [3] folgt, wird auch die Frequenz in diesem Fall kleiner.

Weil die Klemmenspannung und die Ströme die durch den in Reihe zum Primärkreis geschalteten Widerstand in grossem Mass von denselben abhängen, kann dieser nicht ein Asynchronmotor sein. Die bemerkenswerte Blindkomponente des Scheinwiderstandes des anlaufenden Asynchronmotors bringt einen wichtigen Spannungsabfall und sogar die Entregung mit sich. Die Entregung ist auch bei der Entlasstung des Asynchronmotors, zu Folge seines grossen Scheinwiderstandes zu erwarten.

3. Erfahrungsmässige Prüfung

In der Abb. 3 wird der Verlauf der Parameter des leerlaufenden selbsterregten Drehstromstromwendergenerators, falls der im Primärkreis in Reihe geschaltete Wirkwiderstand sich vergrössert, gezeichnet.

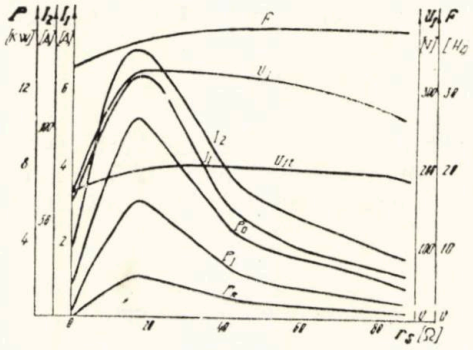


Abb. 3

Die Kurven wurden am selben Generator auf dem man auch die erfahrungsmässige Prüfung für den vorangehenden Arbeiten durchgeführt hat aufgenommen. Der Generator wurde bei $K = 1{,}69$ und $\alpha = 32°$ mit der konstanten Drehzahl $n = 1\,500$ U/min., angetrieben.

Die Ströme im Primär- und Sekundärkreis — I_1 und I_2 —durchschreiten einen Höchstwert falls der Wirkwiderstand sich vergrössert Diese Höchstwerte können bis auf die dreifache der bei r_s stattfindenden Werten, anwachsen. Die selbe Bemerkung kann auch was anbetrifft die Leistungen und zwar die vom Generator aufgenommene, P_a, die vom Widerstand

verzehrte, P_R, und die durch die Ständerwicklung fliessende, P_1, ausgedrückt werden. Bei zu grossen Werten von r_s entregt sich der Generator.

Die Spannungen an den Klemmen der Ständerwicklung U_1 und der Primärwicklung des Zwischentransformators U_{1t} vergrössern sich zugleich mit den Strömen, um dann bereits unverändert zu bleiben, obwohl r_s sich weiter vergrössert und die Ströme sich verkleinern.

Man soll bemerken das bei den berechneten Kurven (Abb.1 und 2) die Höchstwerte nicht klar ersichtlich sind, weil dort der Bursten-Stromwenderkontaktwiderstand als konstant gerechnet wurde. In der Wirklichkeit, verkleinert sich dieser bei den grossen Stromwerten, was die grösseren Ströme in Vergleich zu den berechneten, erklärt.

Zwischen den Phasenspannungen: an der Ständerwicklung U_1, an der Primärwicklung des Transformators U_{1t} und an den in Reihe geschalteten Widerstand U_z, ist die folgende Gleichung gültig:

$$\underline{U}_1 = \underline{U}_{1t} + \underline{U}_z. \tag{5}$$

Es ist, das die Spannung U_1 bis zu etwa 300 V mit r_s anwächst, während U_{1t} nicht 200 V in unserem Fall überschreitet, ersichtlich.

Die Frequenz hat nur bei $r_s = 0$ den annähernden Wert zu den der mit Gleichung (32) aus [5] berechnet wurde. Mit der Vergrösserung des Widerstandes r_s, werden die Spannung U_{1t}, also der Magnetisierungsstrom des Transformators und sein Übersetzungsverhältnis

$$K_t = \frac{I_2}{I_{1t}} \tag{6}$$

grösser, was grössere Frequenz erklärt. Das Verhältnis der Windungszahlen des Transformators ist in diesem Fall $K_t = 12{,}5$, während das mit der Gleichung (6) berechnete Übersetzungsverhältnis des Transformators zwischen 12,3 bei $r_s = 0$ und 29 bei $r_s = 80\ \Omega$, verläuft.

4. Schlussfolgerungen

1. Um die Verminderung der in den Kreisen des selbsterregten Drehstromstromwendergenerators fliessenden Ströme zu erziehlen, kann ein Wirk- oder induktiver Blindwiderstand in Reihe zum Primärkreis eingeschaltet werden.

2. Die in Reihe zum Primärkreis geschalteten Kondensatoren bringen zugleich mit der Vergrösserung der Frequenz auch das Anwachsen der Ströme, und Spannungen mit. Diese Wirkung ist von um so grösserer Wichtigkeit desto kleiner die Kapazität des Kondensators ist.

3. Die durch den in Reihe geschalteten Kondensatoren erziehlte Erweiterung der Regelungsgrenzen der Frequenz und der Spannung des selbsterregten Generators, kann auch zur Vermeidung unzulässig grosser Ströme in den Kreisen des selbsterregten Generators benützt werden.

4. Mit der Vergrösserung des in Reihe zum Primärkreis grschalteten Wirkwiderstandes gehen die Ströme, Spannungen und Leistungen durch Höchstwerte vorbei, während eine Änderung der Frequenz nicht zu erwarten ist. Bei verhältnissmässig grossen Wirkwiderstand werden die Ströme und Leistungen kleiner, während die Spannungen bis in der Nähe der Entregung gross bleiben.

5. Natürlich führen die in Reihe geschalteten Wirkwiderstände zur Verminderung des Wirkungsgrades des Generators, zu.

6. Falls ein induktiver Blindwiderstand in Reihe zum Primärkreis des selbsterregten Drehstromstromwendergenerators eingeschaltet ist, sinken dessen Ströme und Spannungen häftig ab.

7. Ein Asynchronmotor kann nicht in Reihe zum Primärkreis eines selbsteregten Drehstromgenerators eingeschaltet werden.

8. Alle theoretische Betrachtungen sind hier und in [1] und [3] erfahrungsmässig geprüft.

Bedeutung der wichtigsten Formelzeichen. C_s — Kapazität des in Reihe geschaltenen Kondensators; E_1 — die in einer Ständerphase induzierte E.M.K.; f_{LC} — Frequenz der selbsterregten Ströme falls in Reihe zum Primärkreis eine Induktanz und ein Kondensator geschaltet sind; I_1, I_2 — Ständer- und Läuferstrom des Generators; I_{1t} — Primärstrom des Zwischentransformators; I_m — fiktiver Ständerstrom; $j = \sqrt{-1}$; K — sämtliches Übersetzungsverhältnis des Generators und des Transformators; K_m, K_t — Übersetzungsverhältnis des Generators bzw. des Transformators; L_1 — Hauptinduktivität der Ständerwicklung je Phase; L_{1s}, L_{2s}, L_{1t}, L_{2t} — Streuinduktivitäten je Phase der Ständer- bzw. der Läuferwicklung des Generators und der Primär- bzw. der Sekundärwicklung des Zwischentransformators; L_s — Induktivität der in Reihe geschalteten Last; $L = L_{1t} + K_t^2 (L_{2s} + L_{2t})$; n — Drehzahl; p — Polpaarzahl; P_a, P_R, P_1 — vom Generator aufgenommene, vom Wirkwiderstand verzehrte- und durch die Ständerwicklung fliessende Leistungen; r_1, r_2, r_{1t}, r_{2t} — Widerstände der Ständer- und Läuferwicklung des Generators bzw. der Primär- und Sekundärwicklung des Transformators; r_s — in Reihe zum Primärkreis geschalteter Wirkwiderstand; $R = r_{1t} + K_t^2 (r_2 + r_{2t})$, U_1, U_{1t}, U_s — Klemmenspannungen an der Ständerwicklung des Generators, der Primärwicklung des Transformators und an den in Reihe geschalteten Widerstand; Z_0 — Scheinwiderstand des Sekundärkreises [5]; α — Bürstenverdrehwinkel.

Eingegangen am 4.II. 1969

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl der elektrischen Messen und elektrischen Maschinen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Bergman I., *Über die Anwendungsmöglichkeit des selbsterregten Drehstromstromwendergenerators im elektrischen Antrieb mit steuerbarer Frequenz.* Dissertation, Technische Hochschule, Jassy, 1967.
2. Bergman I., Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 409—416.
3. Corlăteanu V., Bergman I., Șerban Gh., Leonte P., Știrbu V., St. și cerc. șt., Fizică și șt. tehn., Acad. R.P.R., filiala Iași, 1961, **XII**, *2*, pp. 249—265.
4. Bergman I., Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI (XV)**, *1—2*, pp. 261—274.
5. Bergman I., Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4*, pp. 391—402.
6. Bergman I., Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4*, pp. 395—404.
7. Bergman I., Bul. Inst. polit. Iași, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, s. III, pp. 97—104.

CU PRIVIRE LA UNELE POSIBILITĂȚI DE LIMITARE A CURENȚILOR DIN CIRCUITELE GENERATORULUI TRIFAZAT CU COLECTOR AUTOEXCITAT

(Rezumat)

Se deduce prin calcul și se verifică experimental influența impedanței montate în serie cu circuitul primar al generatorului trifazat cu colector autoexcitat.

Conectarea în serie a unei rezistențe ohmice face ca tensiunea la borne și curenții din circuitele generatorului să treacă prin maxime, frecvența nefiind practic influențată. Firește că randamentul generatorului scade în acest caz.

Conectarea de condensatoare în serie duce la creșterea curenților, tensiunii la borne și frecvenței; astfel poate fi extinsă gama de reglaj a frecvenței generatorului. Influența condensatoarelor este cu atît mai importantă cu cît capacitatea lor este mai mică.

O bobină montată în serie are ca efect reducerea curenților, tensiunii la borne și frecvenței.

Se ajunge de asemenea la concluzia că un motor asincron nu poate fi conectat în serie cu circuitul primar al generatorului trifazat cu colector autoexcitat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

G.D. 621.3.018

RÉGIMES STABLES DU PARAMÉTRON FONCTIONNANT SUR LE 3-ème SOUS-HARMONIQUE

PAR
GH. CÎRȚINĂ

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Cluj, le 22—24 Décembre 1969

1. Dans un travail antérieur l'auteur a démontré théoriquement et expérimentalement que le générateur paramétrique fonctionnant sur le 3-ème sous-harmonique présente six phases d'oscillation possibles. C'est en partant de ces résultats qu'on indique dans ce travail-ci les conditions nécessaires en vue d'obtenir ces six oscillations décalées á $\pi/3$, en fonction du signal de commande.

2. On a affirmé dans la littérature [1], [2] que le générateur paramétrique fonctionnantsur le n-ème sous-harmonique présente n phases possibles d'oscillation. En étudiant le générateur paramétrique inductif fonctionnant sur le 3-ème sous-harmonique, l'auteur a prouvé [6] que celle-ci a six phases possibles d'oscillation, tandis que la littérature de spécialité n'en présentait que trois. Cela présente une grande importance principiale et pratique. Compte tenant des applications que peut avoir un pareil dispositif, on étudie ensuite quelques aspects liés à l'obtention sûre et ferme de n'importe quelle des six oscillations possibles.

3. À l'aide du circuit de la fig. 1, en fonction de la grandeur de la capacité et de la profondeur de la modulation de l'inductance, on peut obtenir successivement les 2-ème, 3-ème, etc. sous-harmoniques [4].

Les équations de ce circuit peuvent s'écrire :

$$(1)\qquad \begin{cases} W_1\left[\dfrac{\mathrm{d}\Phi_1}{\mathrm{d}t}+\dfrac{\mathrm{d}\Phi_2}{\mathrm{d}t}\right]=U_m\cos 3\omega t\,, \\ W_2\left[\dfrac{\mathrm{d}\Phi_1}{\mathrm{d}t}-\dfrac{\mathrm{d}\Phi_2}{\mathrm{d}t}\right]+\dfrac{1}{C}\int(i_2-i_2'')\,\mathrm{d}t=0\,, \\ W_2\left[\dfrac{\mathrm{d}\Phi_1}{\mathrm{d}t}-\dfrac{\mathrm{d}\Phi_2}{\mathrm{d}t}\right]+Ri_2''=0\,. \end{cases}$$

À partir de l'équation (1) et en employant l'approximation :

$$\sum W_i = K_1\Phi + K_3\Phi^3 + K_7\Phi^7 \tag{2}$$

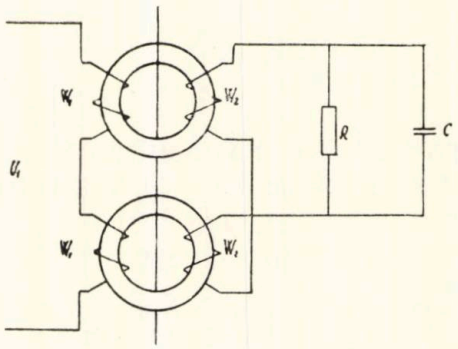


Fig. 1

et les notations :

$$\begin{cases} y = \Phi_1 - \Phi_2, \quad \beta = 2\Phi_0 + \Phi_m \sin 3\omega t, \\ \Phi_m = \dfrac{U_m}{3W_1\omega}, \quad x = \dfrac{y}{\Phi_m}, \quad \tau = \Omega t, \\ \Omega^2 = \dfrac{K_1 + 3K_3\Phi_0^2 + 7K_7\Phi_0^6}{2CW_2^2}, \quad \Delta = \left(\dfrac{\omega}{\Omega}\right)^2 - 1, \end{cases} \tag{3}$$

on peut arriver [6] à l'équation :

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + \left(\frac{\omega}{\Omega}\right)^2 x = \varepsilon\left\{f\left(\frac{\omega\tau}{\Omega}, x, \frac{dx}{d\tau}\right) + \Delta x\right\}. \tag{4}$$

On cherche la solution de cette équation à l'aide de la méthode Kriloff-Bogoliuboff sous la forme :

$$x = a\cos\left(\frac{\omega\tau}{\Omega} + \theta\right) = a\cos\psi. \tag{5}$$

On peut montrer [6] que dans ce cas-ci la solution a l'aspect :

$$x = \pm a\cos\left(\frac{\omega\tau}{\Omega} + \theta_0 + k\frac{2\pi}{3}\right), \quad k = 0,1,2. \tag{6}$$

4. La condition imposée aux coefficients de l'équation (4), pour que celle-ci ait une telle racine se traduit [6] par le fait que Φ_m ne doit pas dépasser une certaine limite, respectivement la tension de modulation U_m doit être inférieure à une certaine valeur. La détermination analytique de cette valeur est difficile même dans un cas concret (puisque l'expression de Φ_0 est compliquée [2]). On peut, en echange, faire facilement une déter mination expérimentale. Comme $\Phi_m = U_m/(3\,W_1\omega)$ on peut encore tirer la conclusion qu'il vaut mieux que la fréquence de modulation soit plus élevée.

On a tracé expérimentalement, en employant 2 noyaux en permalloy avec $s = 1$ cm^2 et $w_1 = 300$ spires, respectivement $w_2 = 3\,000$ spires à $f = 150$ Hz, le domaine d'excitation de la 3-ème sous-harmonique, et à l'intérieur de celui-ci des domaines pour les six phases (décalées à 60° l'une par rapport à l'autre). On a effectué la commande avec une tension sinusoï-

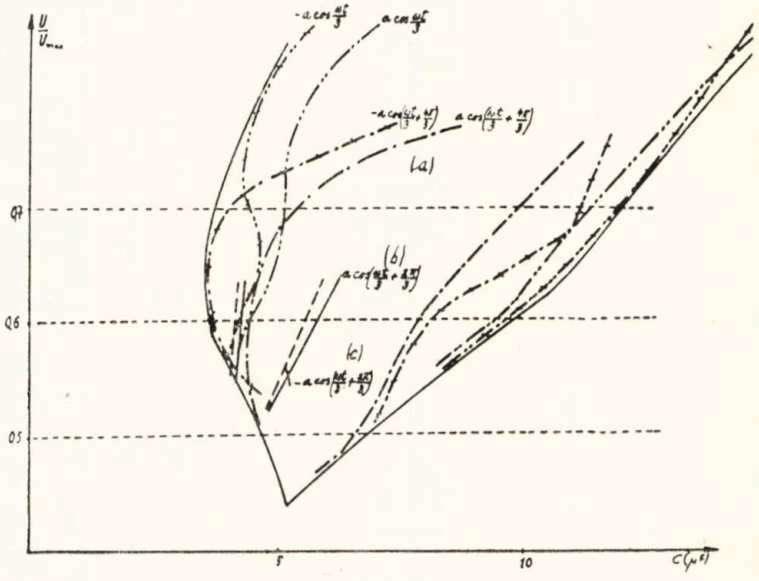


Fig. 2

dale ($f = 50$ Hz) à phase réglable. On peut tracer ces limites dans le plan (C, U_m) (v. fig. 2). Tout le domaine peut être divisé en 3 régions :

Région a — régime à modulation puissante — le signal excité est très déformé et il est difficile d'en établir la phase. De même, tel que l'on voit sur la fig. 3, le signal excité a une valeur réduite.

Région b — régime à modulation moyenne — le signal et moins déformé et sa valeur est plus grande.

Région c — régime à modulation faible — le signal est assez voisin de la sinusoïde et son amplitude est maximum par rapport aux autres régions. De même, la région c'est la seule où l'on puisse obtenir de manière ferme n'importe quelle des six phases d'oscillation.

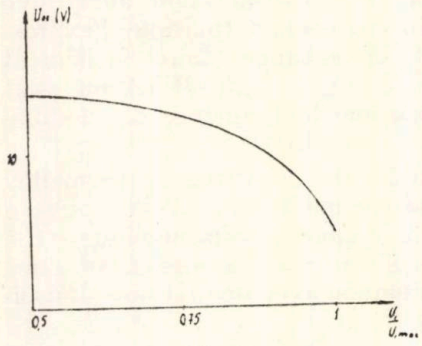


Fig. 3

Les courbes des fig. 2 indiquent les conditions de capacité et tension qu'on doit remplir pour obtenir de manière sûre une certaine phase, en fonction de la phase du signal de commande. La zone optimum a le centre au point $C = 5{,}1\ \mu F$, $U = U_1/U_{max} = 0{,}5$.

5. La position relative de la zone optimum reste la même pour les autres cas expérimetaux, et plus la fréquence de cette modulation est élevée, plus cette zone est grande. Bien que les cas d'application concrète ne sont pas précisement contourés, on peut dire qu'il est possible d'utiliser le dispositif dans les éléments multistable ou dans les éléments directionnels des organes de protection.

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire d'Électrotechnique

BIBLIOGRAPHIE

1. Тафт Б. А., *Электрические цепи с переменными параметрами.* Изд., „Энергия", М., 1968, стр. 30—44.
2. Ефимов Ю. Н., *К исследованию индуктивного параметрона.* Автоматика и телемеханика, 1963, *4*, стр. 563.
3. Боголюбов Н. К., Митропольский Ю. А., *Асимптотические методы в теории нелинеиных колебании,* ГИТТЛ, М., 1955.
4. Savin Gh., Zitron N., Cîrțină Gh., *Über die Frequenzteilung auf der Grundlage nichtlineare magnetischer Kreise.* XII International Wissenschaftliches Kolloquium, Heft *1*, „Nichtlinear Elektrotehnik", Technische Hochschule, Ilmenau, 1968.
5. Hayashi C., *Nonlinear Oscilations in Physical Systems.* McGraw-Hill Book Comp., New York—San Francisco—Toronto—London, 1964.
6. Cîrțină Gh., *Sur le fonctionnemeni du parametron sur le 3-ème sous-harmonique.* Bul. Inst. polit. Iași, 1969, **XV** (**XIX**), *3—4*, s. III, pp. 63—70.
7. Pik G., *Algebră superioară.* EDP, Buc., 1966, p. 399—400.

REGIMURILE STABILE ALE PARAMETRONULUI FUNCȚIONÎND PE SUBARMONICA A 3-a

(Rezumat)

Se dau condițiile necesare de obținere a celor șase faze posibile de oxcilație ale p ara metronului inductiv pe subarmonica a III-a.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX). Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA IV

MECANICĂ TEHNICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ IV

ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION IV

MECHANICAL ENGINEERING

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 531.314

ÉQUATIONS VOLTERRA POUR DES SYSTÈMES MÉCANIQUES DE SOLIDES RIGIDES SOUMIS À DES LIAISONS NONHOLONOMES, DE MOBILITÉ LINÉAIRE

PAR

N. IRIMICIUC, I. IBĂNESCU et ELISABETA RUSU

1. Cette Note, s'encadrant aussi dans la série des travaux [1] ... [6], qui visent la reconstruction systématique de la mécanique analytique au point de vue de la technique — c'est à dire, en remplaçant le modèle mathématique habituel (le point matériel défini au sens newtonien) par le solide rigide — présente les équations Volterra, établies pour les systèmes mécaniques ayant des solides rigides comme éléments constitutifs.

2. Soit un système mécanique en mouvement par rapport au repère fixe $Ox_1x_2x_3$, constitué d'un nombre de n solides rigides $(S_\nu)(\nu = 1, 2, ..., n)$, dont les positions sont déterminées par les coordonnées $x_{G_{\nu\sigma}}$ $(\sigma = 1, 2, 3)$ des centres de masse G_ν des solides et par les trois angles d'Euler respectifs, $\theta_{\nu e}$, $(e = p, r, n)$.

Les solides du système sont soumis à des liaisons exprimées par un système de s équations différentielles linéaires en $\dot{x}_{G_{\nu\sigma}}$ et $\dot{\theta}_{\nu e}$ et homogènes :

$$b^\sigma_{ij}\,\dot{x}_{G_{ij}} + b^\sigma_{ie}\,\dot{\theta}_{ie} = 0\ ^{1)}, \tag{1}$$

$$(i = 1, 2, ..., n;\ j = 1, 2, 3;\ e = p, r, n;\ \sigma = 1, 2, ..., s),$$

avec les coefficients b^σ_{ij} et b^σ_{ie} fonctions seulement des paramètres de position du système — , les premiers $p < s$ équations, qui correspondent aux liaisons holonomes, étant intégrables.

On choisi les $m = N - s$ ($N \leqslant 6n$ est le nombre total de paramètres de position du système) caractéristiques Volterra du mouvement, w_h,

[1]) On adopte la convention d'indices muets de sommation, mais appliquée seulement aux indices latins — inclusivement à l'indice $e = p, r, n$, qui se repètent à moins deux fois.

en fonctions desquels on exprime linéairement les dérivées par rapport au temps des paramètres de position du système mécanique :

$$(2)\qquad \begin{cases} \dot{x}_{G_{\nu\sigma}} = \xi_{\nu\sigma}^{(k)}\, w_k\,, \\ \dot{\theta}_{\nu e} = \eta_{\nu e}^{(k)}\, w_k\,, \end{cases} \qquad (k = 1,\ 2,\ \ldots,\ m),$$

ainsi que les m déplacements virtuels caractéristiques, $\delta\varkappa_1, \ldots, \delta\varkappa_m$, en fonction desquels on exprime les déplacements virtuels dans les mouvements de translation et rotation des solides :

$$(3)\qquad \delta x_{G_{\nu\sigma}} = \xi_{\nu\sigma}^{(k)}\, \delta\varkappa_k\,, \quad \delta\theta_{\nu e} = \eta_{\nu e}^{(k)}\, \delta\varkappa_k\,,$$
$$(\nu = 1,\ 2,\ \ldots,\ n\,;\ \ e = p, r, n,\,;\ \ \sigma = 1,\ 2,\ 3\,;\ \ k = 1,\ 2,\ \ldots,\ m),$$

les coefficients $\xi_{\nu\sigma}^{(k)}$ et $\eta_{\nu e}^{(k)}$ étant exprimés comme fonctions des paramètres de position du système (une partié d'entre eux arbitrairement et les autres à l'aide des équations (1)).

Les conditions évidentes :

$$(4)\qquad \delta w_k - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\delta\varkappa_k = 0$$

permettent d'établir les formules :

$$(5)\qquad \begin{cases} \delta\dot{x}_{G_{ij}} - \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\delta x_{G_{ij}} = \left[\left(\dfrac{\partial\xi_{ij}^{(r)}}{\partial x_{G_{hl}}}\,\xi_{hl}^{(k)} - \dfrac{\partial\xi_{ij}^{(k)}}{\partial x_{G_{hl}}}\,\xi_{hl}^{(r)}\right) + \right. \\ \qquad\qquad \left. + \left(\dfrac{\partial\xi_{ij}^{(r)}}{\partial\theta_{he}}\,\eta_{he}^{(k)} - \dfrac{\partial\xi_{ij}^{(k)}}{\partial\theta_{he}}\,\eta_{he}^{(r)}\right)\right] \delta\varkappa_k\, w_r\,, \\ \delta\dot{\theta}_{ie} - \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\delta\theta_{ie} = \left[\left(\dfrac{\partial\eta_{ie}^{(r)}}{\delta x_{G_{hl}}}\,\xi_{hl}^{(k)} - \dfrac{\partial\eta_{ij}^{(k)}}{\partial x_{G_{hl}}}\,\xi_{hl}^{(r)}\right) + \right. \\ \qquad\qquad \left. + \left(\dfrac{\partial\eta_{ie}^{(r)}}{\partial\theta_{he^*}}\,\eta_{he^*}^{(k)} - \dfrac{\partial\eta_{ie}^{(k)}}{\partial\theta_{he^*}}\,\eta_{he^*}^{(r)}\right)\right] \delta\varkappa_k\, w_r\,, \end{cases}$$

$$(i,\ n = 1,\ 2,\ \ldots,\ n\,;\quad j,\ l = 1,\ 2,\ 3,\,;\ \ e,\ e^* = p,\ r,\ n\,;\ \ r,\ k = 1,\ 2,\ \ldots,\ m).$$

Pour passer au développement de l'équation générale de la dynamique :

$$\delta\mathcal{L}^i + \delta\mathcal{L} = 0,$$

on doit établir d'abord les expressions des travaux virtuels des forces actives et des forces d'inértie du système mécanique.

Si l'on introduit les notations $\bar{i}_e^{\nu}$ $(e = p,\ r,\ n)$ pour les vecteurs unitaires des vitesses angulaires de précession, de rotation propre et de nutation

du solide (S_ν) et les notations $\gamma^\nu_{\sigma e} = \bar{i}^{(\nu)}_\sigma \bar{i}^{(\nu)}_e$ pour leurs cosinus directeurs envers les axes $G_{(\nu)} x_1^{(\nu)} x_2^{(\nu)} x_3^{(\nu)}$ invariablement liées au solide (S_ν), on peut écrire pour le travail virtuel des forces actives qui sollicitent le système mécanique l'expression suivante :

$$\delta\mathcal{L} = \sum_\nu (\bar{\mathcal{F}}_\nu \delta\bar{r}_{G_\nu} + \bar{\mathcal{M}}_{G_\nu} \delta\bar{\theta}_\nu) = \mathcal{F}_{ij} \delta x_{G_{ij}} + \mathcal{M}'_{G_{ij}} \gamma^{(i)}_{je} \delta\theta_{ie} ,$$

où encore, tout en utilisant les relations (3) :

$$\delta\mathcal{L} = (\mathcal{F}_{ij} \xi^{(k)}_{ij} + \mathcal{M}'_{G_{ij}} \gamma^{(i)}_{je} \eta^{(k)}_{ie}) \delta\varkappa_k = W_k \delta\varkappa_k , \tag{6}$$

$$(i = 1, 2, ..., n ; j = 1, 2, 3, ; \quad e = p, r, n, ; k = 1, 2, ..., m),$$

W_k étant les forces généraliséses de V o l t e r r a.

Pour calculer aussi le travail virtuel des forces d'inértie du système qn écrira :

$$\mathcal{L}\delta^i = \sum_\nu (\bar{\mathcal{F}}^i_\nu \delta\bar{r}_{G_\nu} + \bar{\mathcal{M}}^i_{G_\nu} \delta\bar{\theta}_\nu) = - (\dot{\bar{H}}_i \delta\bar{r}_{G_i} + \dot{\bar{K}}_{G_i} \delta\bar{\theta}_i) , \tag{7}$$

$$(i = 1, 2, ... , n).$$

On peut démontrer les formules :

$$\dot{\bar{H}}_i \delta\bar{r}_{G_i} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}} \delta x_{G_{ij}}\right) - \frac{\partial E}{\partial x_{G_{ij}}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \delta x_{G_{ij}} \tag{8}$$

et :

$$\dot{\bar{K}}_{G_i} \delta\bar{\theta}_i = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\bar{K}_{G_i} \delta\bar{\theta}_i) - \bar{K}_{G_i} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \delta\bar{\theta}_i =$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\theta_{ie}\right) - \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \delta\theta_{ie} - \frac{\partial E}{\partial \theta_{ie}} \delta\theta_{ie} , \tag{9}$$

$$(i = 1, 2 , ..., n ; \; j = 1, 2, 3 ; \quad e = p, r, n),$$

qui conduisent à l'expresssion suivante pour le travail virtuel des forces d'inertie :

$$\delta\mathcal{L}^i = - \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}} \delta x_{G_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\theta_{ie}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\partial E}{\partial x_{G_{ij}}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \delta x_{G_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\theta_{ie}\right) - \frac{\partial E}{\partial \theta_{ie}} \delta\theta_{ie}\right] , \tag{10}$$

$$(i = 1, 2, ... , n ; \; j = 1, 2, 3, ; \quad e = p, r, n).$$

D'autre part, tout en appliquant l'opérateur δ à l'expression de l'énergie cinétique du système $(E = E(\theta_{ve}, \dot{x}_{G_{ve}}, \dot{\theta}_{v\sigma}))$, on obtient la relation

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial \theta_{ie}} \delta\theta_{ie} + \frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}} \delta\dot{x}_{G_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\dot{\theta}_{ie},$$

$$(i = 1, 2, \ldots, n; \quad j = 1, 2, 3; \quad e = p, r, n),$$

qui permet d'écrire l'expression du travail virtuel des forces d'inertie sous la forme suivante:

$$\delta\mathcal{L}^i = -\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}} \delta x_{G_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\theta_{ie}\right) + \right.$$

$$+ \frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}}\left(\delta\dot{x}_{G_{ij}} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta x_{G_{ij}}\right) + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}}\left(\delta\dot{\theta}_{ie} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta\theta_{ie}\right) - \delta E\Big], \tag{11}$$

$$(i = 1, 2, \ldots, n; j = 1, 2, 3; e = p, r, n).$$

On démontre aussi les formules:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{x}_{G_{ij}}} \delta x_{G_{ij}} + \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}_{ie}} \delta\theta_{ie}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial E}{\partial w_k}\right)\delta\varkappa_k + \frac{\partial E}{\partial w_k}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\delta\varkappa_k \tag{12}$$

et

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial x_{G_{ij}}}\xi_{ij}^{(k)} + \frac{\delta E}{\delta\theta_{ie}}\eta_{ie}^{(k)}\right)\delta\varkappa_k + \frac{\partial E}{\partial w_k}\delta w_k = E_k\delta x_k + \frac{\delta E}{\partial w_k}\delta w_k, \tag{13}$$

$$(k = 1, 2, \ldots, m),$$

au moyen desquelles, tout en tenant compte aussi des relations (4), on obtient l'expression du travail virtuel des forces d'inertie:

$$\delta\mathcal{L}^i = -\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial E}{\partial w_k} + (c_{sk}^{(r)} - c_{ks}^{(r)})\, w_r w_s - E_k\right]\delta\varkappa_k, \tag{14}$$

$$(r, s, k = 1, 2, \ldots, m)$$

et l'équation générale de la dynamique

$$\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial E}{\partial w_k} + (c_{sk}^{(r)} - c_{ks}^{(r)})\, w_r w_s - E_k - W_k\right]\delta\varkappa_k = 0, \tag{15}$$

d'où, à cause de l'arbitrariété des $\delta\varkappa_k$, en résultent les équations de Volterra:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial E}{\partial w_\sigma} + (c_{s\sigma}^{(r)} - c_{\sigma s}^{(r)})\, w_r w_s - E_\sigma = W_\sigma, \tag{16}$$

$$(r, s = 1, 2, \ldots, m; \quad \sigma = 1, 2, \ldots, m).$$

Les diverses grandeurs qui y figurent ont maintenant les significations suivantes :

$$E = \frac{1}{2} E_{rs}\, w_r\, w_s = \frac{1}{2}\left[M_i\, \xi_{ij}^{(r)}\, \xi_{ij}^{(s)} + J_h^{(i)}\, \gamma_{he}^{(i)}\, \gamma_{he^*}^{(i)}\, \eta_{ie}^{(r)}\, \eta_{ie^*}^{(s)}\right] w_r\, w_s\,, \tag{18}$$

$$(r,\ s = 1,\ 2,\ \ldots,\ m;\ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n;$$
$$j,\ h = 1,\ 2,\ 3;\quad e,\ e^* = p,\ r,\ n);$$

$$c_{s\sigma}^{(r)} = M_i\, \xi_{ij}^{(r)} \frac{\partial \xi_{ij}^{(s)}}{\partial x_{G_{hl}}} \xi_{hl}^{(\sigma)} +$$

$$+ \left[M_i\, \xi_{ij}^{(r)} \frac{\delta \xi_{ij}^{(s)}}{\delta \theta_{he}}\, \eta_{he}^{(\sigma)} + J_j^{(i)}\, \gamma_{je^*}^{(i)}\, \gamma_{je}^{(i)}\, \eta_{ie}^{(r)} \left(\frac{\partial \eta_{ie}^{(s)}}{\partial x_{G_{hl}}} \xi_{hl}^{(\sigma)} + \right.\right. \tag{19}$$

$$\left.\left. + \frac{\partial \eta_{ie}^{(s)}}{\partial \theta_{he'}}\, \eta_{he'}^{(\sigma)} \right)\right] = c_{s\sigma_{\text{trans}}}^{(r)} + c_{s\sigma_{\text{rot}}}^{(r)}\,,$$

$$(h,\ i = 1,\ 2,\ \ldots,n;\quad j,\ l = 1,\ 2,\ 3,;$$
$$r,\ s\ \ \sigma = 1,\ 2,\ \ldots\ m;\quad e^*, e' = p,\ r,\ n);$$

$$E_\sigma = \frac{\partial E}{\partial x_{G_{ij}}}\, \xi_{ij}^{(\sigma)} + \frac{\partial E}{\partial \theta_{ie}}\, \eta_{ie}^{(\sigma)}\,, \tag{20}$$

$$(i = 1,\ 2,\ \ldots,n;\quad j = 1,\ 2,\ 3,;\quad \sigma = 1,\ 2,\ \ldots,\ m);$$

$$W_\sigma = \mathcal{F}_{ij}\, \xi_{ij}^{(\sigma)} + \mathcal{M}'_{G_{ij}}\, \gamma_{je}^{(i)}\, \eta_{ie}^{(\sigma)}\,, \tag{21}$$

$$(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n;\quad j = 1,\ 2,\ 3;\ e = p,\ r,\ n;\quad \sigma = 1,\ 2,\ \ldots,\ m).$$

3. Pour les systèmes mécaniques ayant comme éléments constitutifs des points matériels définis comme dans les travaux [1] ... [6], toutes les expressions écrites ci-dessus se particularisent en se réduisant aux celles connues de la littérature.

Reçue le 8 I 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mécanique théorique

BIBLIOGRAPHIE

1. Irimiciuc N., *Asupra unei noi forme de prezentare a mecanicii analitice pentru sisteme olonome.* Bul. Inst. polit. Iași, 1964, **X (XIV)**, *3—4*, pp. 255—262.
2. Irimiciuc N., Ibănescu I., Rusu E., *Sur le problème des liaisons holonomes imposées aux systèmes de solides rigides.* (I) *Liaisons géométriques.* Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *1—2*, pp. 389—397.

3. Irimiciuc N., Ibănescu I., Rusu E., *Sur le problème des liaisons holonomes imposées aux systèmes de solides rigides.* (II) *Liaisons cinématiques.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 461—467.
4. Irimiciuc N., Stancu M., *Une nouvelle relation pour exprimer le principe de Gauss.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4*, pp. 429—433.
5. Irimiciuc N., Deleanu Sp., *Les principes intégrales de la mécanique analytique dans la dynamique des systèmes de solides rigides.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4*, pp. 441—446.
6. Irimiciuc N., Ibănescu I., Rusu E., *Équations Appel pour des systèmes mécaniques de solides rigides soumis à des liaisons nonholonomes, de mobilité linéaire.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4*, pp. 455—458.
7. Неймарк Ю. И., Фуфаев Н. А., *Динамика неголономных систем.* Изд. „Наука", М., 1967.
8. Platrier C., *Mécanique rationnelle.* Dunod, Paris, 1954.
9. Suslov G. K., *Mecanica raţională.* Ed. tehn., Buc., 1950 (traduit du russe).
10. Volterra V., *Sopra una classe di equazioni dinamiche.* Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, **33**, p. 451.
11. Whittaker E. T., *Analytical Dynamics.* Cambridge, 1937.

ECUAŢII VOLTERRA PENTRU SISTEME MECANICE CONSTITUITE DIN SOLIDE RIGIDE SUPUSE LA LEGĂTURI NEOLONOME CU MOBILITATE LINIARĂ

(Rezumat)

Se stabilesc ecuaţiile Volterra pentru cazul sistemelor mecanice constituite din solide rigide. Se găsesc ecuaţiile cunoscute (16), dar în care mărimile care figurează au acum semnificaţiile (18), (19), (20) şi (21), particularizîndu-se în cele prezentate în literatură, pentru cazul sistemelor mecanice constituite din puncte materiale, definite ca în lucrările [1] ... [6].

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D. K. 532.582.5

ELEKTROMAGNETISCHE VORRICHTUNG ZUR MESSUNG DES REIBUNGSMOMENTES BEI VORHANDENSEIN VON AXIALEN SCHWINGUNGEN

VON

C. CIOBANU und PAUL MATEI

1. Vorwort

Die Messung der Reibungsmomenten konnte mit Hilfe eines von den auf verschiedenen Grundsätzen beruhenden zahlreichen Messgeräten durchgeführt werden, d.h. mit:

a) mechanische, hydraulische, aerodynamische oder eisengeschlossene Dynamometer;

b) Dynamometer mit schwebenden Stator des Antriebsmotors;

c) Dynamometer mit (inductiven, kapazitiven oder optischen) Torsionsmessern u.a.

Bei der Anwendung solcher Vorrichtungen kommt es darauf an, was gemessen wird: d.h. welche Grösse und Messgenauigkeit der Momentsmessungen erzielt werden muss.

Im Falle dass, die dem Moment übertragenden Vorrichtungsteilen Schwingungen erfähren, verhalten sich die oben erwähnten Vorrichtungen, besonders im Hinsicht ihrer Messgenauig. keit, unzufriedend. Das wäre auf den störenden Einfluss dieser Schwingungen zurückzuführen-

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir den Reibungsmoment einer in Flüssigkeit drehenden und gleichzeitig in axialer Richtung schwingender Scheibe (Zylinder) genau zu bestimmen.

2. Messung der Reibungsmomente

Charakteristisch für die von uns vorgeschlagene und untersuchte Vorrichtung ist dass die Rotationsbewegung des schwingenden Versuchskörpers durch einen elektromagnetischen Feld aufrechterhalten wird und demzufolge eine vollkomemene Trennung des Antriebsmechanismus von den schwingenden Vorrichtungsteilen gestattet.

Unter der Voraussetzung das während der Rotation zum Antrieb verwendeten Elektromagnet und sein eisenen Gehäuse ortsfest sind,

konnte der absolute (oder relative) Wert des auf elektromagnetischen Wege übertragenen Momentes durch einer einfachen Glichstrommessung in der Speiseschaltung erhalten werden.

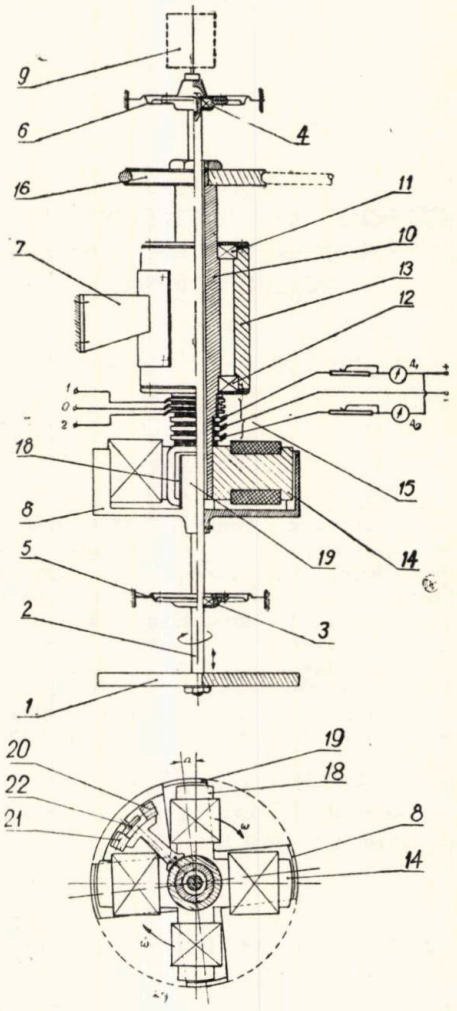


Abb. 1

Die experimentelle Anordnung (Abb. 1) besteht zunächst aus der Scheibe *1*, deren Moment untersucht wird. Diese kommt am unteren Achsenend *2* die ihrerseits den Wälzlägern *3*, *4* und den elastischen Membranen *5*, *6* an das Gehäuse *7* aufgehängt ist, befestigt. Zwischen den Wälzlägern

befand sich der feromagnetische Kern *8*, mit einer U-Form. Die ganze Mechanismus wird mit Hilfe des elektromagnetischen Vibrators *9* achsial geschwingt.

Im Äusseren der Achse *2* befand sich der eigentliche Antriebsmechanismus bestehend aus der Buchse *10* die mittels den Wälzllägern *11*, *12* auf das Gestell *13* ruht. An der Antriebsbuchse werden der mit Gleichstrom gespeister Elektromagnet *14* und der Kolektor *15* durch die Antriebsscheiben *16* befestigt.

Zwischen den Antriebsmechanismus und den oben beschriebenen schwingenden Mechanismusteilen existiert überhaupt keine mechanische Kupplung, da der Drehmoment elektromagnetisch übertragen wird.

Da der Magnetkreis (Abb. 2) durch die zweite Kirchhoffsche Gleichung beschrieben ist, konnte eine Lössung $\theta = NI$ in Form einer Summiergleichung berechnet werden:

$$\theta = H(l_{F_1} + l_{F_2}) + 2l_0 \frac{\Phi}{\mu_0 A_0}, \tag{1}$$

wobei $l_{F_1} + l_{F_2}$ die mittlere Länge des eisenen Teils des Magnetkreises, l_0 — die Dicke des Luftabstandes, A_0 — der Querschnitt des Luftabstandes, N — die Gesamtzahl der Spulenwendungen im Speisekreis, I — der Speisestrom.

Die magnetische Kenngrösse $\Phi = f(H\Sigma l_F)$ des eisenen Magnetkreises, wobei $\Phi = B A_F$ (Kurve *1* in Abb. *2*), wiedergibt unter anderen Masstab die Magnetisierungskurve $B = f(H)$ des verwendeten Stoffes.

Der zweite Glied aus der Gleichung (1) wird, in derselben Diagramm, durch die Gerade *2* dargestellt. Die Magnetisierungscharakteristik $\Phi = f(\theta)$ — Kurve *3* — konnte entsprechend der Gleichung (1), durch die

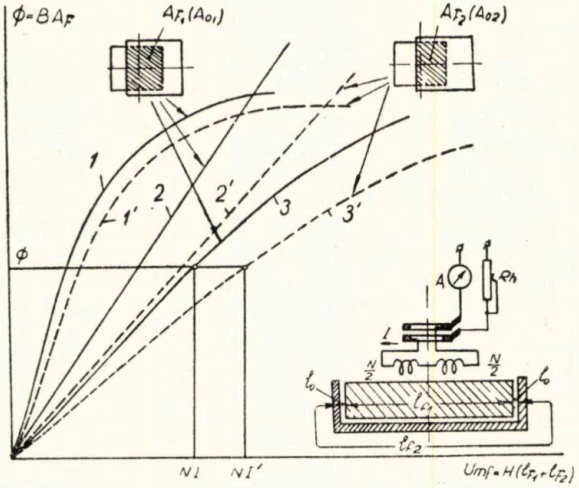


Abb. 2

Addierung, der aus den Kurven *1* und *2* ermittelten Abszissen, erhaltet werden.

Tatsächlich, wird das Verhalten des betrachteten Magnetkreises ausreichend gut durch diese Kurve beschrieben.

Die Kurven *1*, *2* und *3* entsprechen den Flächen A_{F_1} (A_{01}), die durch die Verschiebung a_1 des Elektromagnetsgehäuses gegen seinem Kern bestimmt werden ; unter der Voraussetzung einer bis zum Wert a_2 zunehmender verschiebung wurden die etwa nach recht verschiebten Kurven *1'*, *2'*, und *3'* erhalten $(A_{F_2} < A_{F_1}; A_{02} < A_{01})$.

Zur Aufrechterhaltung des Flusses Φ im Magnetkreis muss, so wie dass aus der Diagramm hervortritt, die Bedingung $NI' > NI$ erfüllt werden.

Wenn, während des Betriebs, die Verschiebung *a* festgehalten wird, entspricht auch der resultierenden Magnetisierungscharakteristik eine feste Lage (z. B. die Kurve *3'*) und dementsprechend wird der übertragene Moment von dem Produkt den aus der Charakteristik erhaltenen Grössen Φ und I' abhängen.

Nachdem der Stromwert mit Hilfe des veränderlichen Widerständes auf einen Wert eingestellt wurde, welches zu dergleichen Verschiebung *a* führt, konnte der Reibungsmoment effektiv gemessen werden indern man den entsprechenden Speissestrom abliesst.

Während des Betriebs wird die Verschiebung mit einem induktiven Differentialgeber steetig kontroliert. Dieser besteht aus den zwei auf den Elektromagnet *14* symetrisch gelegenen Magnetspulen *20, 21* und den auf das Gehäuse *8* befestigten Magnetkern *22*. Die durch die (einer gewisser Verschiebung entsprechenden) asymetrische Lage des Kerns *2* bedingte Störung des elektrischen Nullstellung wird in einer Wechselstrombrücke festgestellt.

Die Verschiebungsmessungen konnten aber auch auf anderer Weise durchgeführt werden, z.B. wird sich eine Stroboskopiemethode als vortelhafter beweisen.

Eine grössere Massgenauigkeit im Bereich der kleinen Momentsänderungen konnte erreicht werden, wenn das beschriebene Gerät mit einem zweiten aus den jeweils an der Buchse *10* und der Achse *2* befestigten Elektromagnet *18* und Gehäuse *19* bestehenden Magnetkreis versehen wird.

Für den zweiten Magnetkreis ist eine ähnliche Betriebsart zu berücksichtigen. Die Nulleinstellung der Vechselstrombrücke benötigt das Verwenden der beiden Magnetkreisen ; durch den ersten wird die grobe durch den zweiten die feine Regelung versichert.

Der Moment kann entweder als Absolutwert (mit Eichung) oder als prozentweller Verhältnis also :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{I^2 \pm I'^2}{I^2}, \tag{2}$$

wobei I ist derselbe Strom wenn keine Schwingungen vorstehen, I' — der Speisestrom bei Vorhandensein von Schwingungen.

3. Schlussfolgerungen

Die beschriebene Vorrichtung wurde mit Erfolg verwendet und es konnten folgenden Vorteile festgestellt werden:

1. Die Fehlerursachen die in den Wälzlägern durch die Schwingungen bedingten Reibungsmomentsänderungen wurden vermeiden.
2. Die Messungen der Reibungsmomenten konnten durch eine kontinuierliche und bequeme Strommessung, ersetzt werden.
3. Das Gerät wird leicht auf den Nullpunkt eingestellt durch eine einfache Betätigung des veränderlichen Widerstandes aus der Speiseschaltung.
4. Die Bauweise ermöglicht die schwingenden Massen zu vermindern und demzufolge grosse Amplituden zu erhalten.
5. Die Messgenauigkeit ist ausreichend gut (wenn mit beiden Magnetskreisen gearbeitet wird, dann benötigt der zweite einen kleineren Speisestrom).

Eingegangen am 15.X.1969

Technische Hochschule, Jassy,
Laboratorium für Hydraulik
und Strömungsmaschinen

DISPOZITIV ELECTROMAGNETIC PENTRU MĂSURAREA MOMENTULUI DE FRECARE, ÎN PREZENŢA VIBRAŢIILOR AXIALE

(Rezumat)

Se prezintă concepţia, realizarea şi încercarea unui sistem de măsurare a momentului de frecare, pe principiul cuplajului electromagnetic, în vederea studierii comportării unui disc supus vibraţiilor forţate axiale, care se roteşte într-un mediu fluid vîscos de volum constant.

Metoda permite determinarea valorilor relative şi absolute ale momentului de frecare.

Avantajul principal faţă de metodele existente constă în eliminarea transmiterii vibraţiilor sau perturbaţiilor secundare către organele de măsură.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. .Z 536.73

CONSIDERAŢII ASUPRA SISTEMULUI DEDUCTIV PENTRU STABILIREA CONSECINŢELOR PRINCIPIULUI AL DOILEA ÎN TERMODINAMICA FENOMENOLOGICĂ (I)

DE

GÉRARD D'ALBON

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Galaţi, din 30—31 mai 1969

1. Introducere

Termodinamica apare istoric ca o ştiinţă constituită o dată cu stabili rea celui de-al doilea principiu al ei. Astăzi consecinţele foarte întinse ale acestui principiu sînt organizate într-un sistem deductiv care, ca orice astfel de sistem, poate avea diverse alcătuiri, care dacă sînt toate corecte trebuie să fie echivalente între ele.

Un sistem deductiv din domeniul fizic poate avea premise iniţiale confirmate de experienţa directă, deci legi fizice admise datorită verificării lor permanente prin experienţă şi de asemenea postulate care se confirmă indirect prin verificarea permanentă în experienţă şi practică a întregii sfere de consecinţe deductive aparţinînd sistemului

Acest studiu cuprinde analiza unora din cele mai cunoscute forme de sistematizare deductivă a consecinţelor principiului al doilea în domeniul termodinamicii fenomenologice cu scopul de a propune pe aceea care apare metodologic superioară în aplicarea ei la dezvoltarea termodinamicii tehnice.

Pentru sistemul propus, lucrarea cuprinde elemente noi care precizează şi clarifică unele aspecte confuze existente în constituirea sa formală anterioară.

2. Domeniul de aplicare al principiului II

Se ştie că domeniul cert de aplicare al principiului II este macrofizic. În sistemele microfizice parametrii termodinamici: temperatură, entropie, presiune şi alţii n-au semnificaţie iar principiul II nu numai că nu are aplicabilitate în aceste sisteme, dar nici nu poate fi enunţat.

Pentru sistemele macrofizice la care se aplică principiul II vom face o distincţie necesară dezvoltării corecte deductive a consecinţelor:

Sisteme sau corpuri de categoria A, acele sisteme sau corpuri termodinamice care pot avea transformări reversibile în raport cu anume schimburi de energie cu exteriorul şi la care transformările sînt reversibile dacă sînt cvasistatice.

Sisteme sau corpuri de categoria B, acelea la care transformările în raport cu anume schimburi de energie chiar dacă sînt cvasistatice nu pot fi reversibile.

Această distincţie necesară, probabil nouă, în orice caz puţin cunoscută ca utilizare formală în sistemul deductiv, trebuie completată cu observaţii clarificatoare.

Apartenenţa la categoria *A* sau *B* este nedemonstrabilă, ci este o constatare experimentală. Apartenenţa la categoria *A* sau *B* a unui corp dat nu este un caracter dependent numai de natura lui, ci şi de natura schimburilor de energie cu exteriorul. Astfel, oţelul poate avea într-un domeniu restrîns de stare (de comportare elastică) transformări reversibile în raport cu schimburi de energie de natură mecanică şi termică şi aparţine deci categoriei *A*. Dacă deformaţiile intră în domeniul plastic, transformările nu mai sînt reversibile chiar dacă sînt cvasistatice. Acelaşi oţel în raport cu schimburile de energie de natură termică şi de magnetizare nu poate avea transformări reversibile chiar dacă ele sînt infinit lente. În raport cu schimbul de energie de această natură, el aparţine deci categoriei *B*.

Pentru cosmosisteme unde energia gravifică internă a sistemului are un rol important, se pune problema şi o considerăm deschisă dacă enunţurile principiului II şi sfera de consecinţe deductive pot fi conservate în forma lor stabilită pentru macrosisteme şi cu atît mai mult se pune întrebarea dacă aceste consecinţe pot fi aplicate universului considerat ca sistem termodinamic izolat (concept fizic insuficient precizat în cadrul cunoştinţelor actuale).

3. Enunţurile principiului II. Analiza echivalenţei lor. Domeniul de aplicabilitate

Sînt cunoscute următoarele enunţuri:

3.1. (Thomson): **Nu poate exista un sistem termodinamic care într-o evoluţie ciclică să primească căldură de la o singură sursă** şi să producă (în consecinţă) lucru netermic prin transformarea căldurii primite.

În acest enunţ partea subliniată este singură necesară. Completarea nesubliniată rezultă din principiul I; ea formează un adaos care permite enunţul plastic: Nu se poate realiza un perpetuum mobile de speţa II-a; formulare bine cunoscută de mare putere intuitivă aplicabilă însă numai completată cu explicaţii riguroase care o reduc în ultimă analiză la partea subliniată.

Partea subliniată poate fi enunţată şi în forma echivalentă : *Nu poate exista un sistem termodinamic care, schimbînd căldură cu o singură sursă într-o evoluţie ciclică, cedează exterior lucru netermic.*

Echivalenţa enunţurilor rezultă, evident, din primul principiu.

Din punct de vedere metodologic, în procesul didactic sublinierea necesară într-o evoluţie ciclică nu trebuie asociată numai cu repetarea procesului ciclic la infinit pentru realizarea unui perpetuum mobile de speţa a doua, asociere neesenţială, ci cu faptul că într-un proces deschis un corp termodinamic poate primi căldură de la o singură sursă cedînd un lucru netermic echivalent şi conservîndu-şi energia sa internă (ca de exemplu într-o tarnsformare izotermă a unui gaz perfect $-dl = dq$; $du = 0$).

Enunţul fără precizarea evoluţie ciclică nu este numai incomplet dar este fals.

3.2. (R. Clausius, 1850) : **Căldura trece de la sine numai de la corpurile cu temperatură mai ridicată la cele cu temperatură mai scăzută.**

Ca acest enunţ să poată fi folosit, trebuie precizat ce se înţelege prin de la sine. De asemenea, pentru a aduce acest enunţ la conţinutul minim util este necesară o analiză a conţinutului său şi a justificării sale experimentale.

O primă observaţie este aceea că enunţul nu are sens dacă nu s-a definit în prealabil ce se înţelege prin temperatură mai ridicată şi mai scăzută. Dar definiţia temperaturilor ca parametru măsurabil sau măcar mulţime de valori ordonată implică definirea inegalităţii temperaturilor şi a egalităţii prin principiul zero ; inegalitatea se defineşte însă tocmai prin condiţia : un corp A are o temperatură $T_A > T_B$ dacă, în contact cu un corp B, A cedează căldură lui B.

Aparent (dacă n-ar exista acel *de la sine* care conţine puterea enunţului) enunţul şi cu definiţia inegalităţii temperaturilor ar forma o perfectă tautologie :

Un corp A are o temperatură T_A mai mare decît temperatura T_B a unui corp B, dacă A cedează căldură lui B. Şi apoi se enunţă principiul II : *Căldura trece numai de la A la B, dacă $T_A > T_B$.*

Care sînt însă faptele fizice care justifică simultan definiţia inegalităţii temperaturilor şi enunţul principiului II ? Se poate formula un enunţ aplicabil, independent de noţiunea de temperatură şi de elementele arbitrare ale acestei noţiuni ? Care este în acest caz conţinutul complet şi economic al acestui enunţ ?

Faptul fizic este următorul : *dacă la contactul a două corpuri A şi B, cu stări definite, A cedează căldură lui B, atunci orice sistem C care s-ar interpune între A şi B nu poate realiza un transfer de căldură de la B la A cu condiţia ca stările A şi B definite anterior să se conserve şi* **cu condiţia ca *C* să nu schimbe cu exteriorul energie decît în formă termică şi numai cu sursele *A* şi *B*.**

Partea subliniată reprezintă acel de la sine din enunţ în formă deplin lămurită.

Un caz particular este acela cînd sistemul C este nul şi în acest caz enunţul se referă la contactul direct $A - B$. Acest fapt fizic formulat independent de noţiunea de temperatură constituie un enunţ corect al principiului II. El nu este infirmat de nicio experienţă directă. De asemenea toate consecinţele deductive se suprapun pe sfera consecinţelor principiului II care sînt confirmate şi ele la rîndul lor, după cum se va arăta în continuare.

Observăm că principiul II astfel enunţat permite să se demonstreze în continuare o

Teoremă. *Dacă căldura trece de la un corp A la B şi de la B la C, atunci ea trece totdeauna şi numai de la A la C.*

Dacă $A \xrightarrow[\text{I}]{q} B \xrightarrow{q} C$, atunci $A \xrightarrow[\text{II}]{q} C$.

Pentru aceasta negăm II şi deci se poate realiza $C \xrightarrow{q} A$. Conform ipotezei I se poate realiza apoi $A \xrightarrow{q} B$, ceea ce ar permite pentru B şi C date atît $B \xrightarrow{q} C$, cît şi indirect $C \xrightarrow{q} B$, contrar principiului II în forma în care el a fost enunţat.

Considerînd şi principiul zero care justifică definirea egalităţii temperaturilor, *consecinţa demonstrată permite definirea completă a temperaturii* ca un parametru de stare care guvernează sensul schimburilor de căldură căci admiţînd arbitrar:

A nu schimbă căldură cu B, $A \xrightarrow{q=0} B$ echivalent cu $T_A = T_B$.

Transivitatea egalităţii este demonstrată: dacă $T_A = T_B = T_C$ atunci şi $T_A = T_C$.

Enunţul astfel formulat cuprinde deci proprietăţile fundamentale fizice care permit definirea valorilor temperaturilor ca o mulţime de valori ordonabile şi care completată apoi cu elemente arbitrare justificate numai de convenienţă de lucru formează noţiunea curent admisă (cea definită de termometrul cu gaz în stare perfectă şi egală cu cea termodinamică).

3.3. (Caratheodory, 1909): **În apropierea oricărei stări de echilibru a unui sistem există stări în care sistemul nu poate trece pe cale reversibilă adiabatică.**

Acest enunţ extrem de economic şi interesant, permite stabilirea deductivă a unor importante consecinţe ale principiului II, dar numai pentru corpurile şi sistemele din categoria A.

El nu are semnificaţie şi nici nu poate fi aplicat în procesele termodinamicii în care corpurile intră în categoria B, căci transformările reversibile nu sînt posibile. Din această cauză acest enunţ nu poate fi substituit principiului II, ci trebuie considerat ca o consecinţă importantă particulară a acestuia.

3.4. În fine, vom considera şi un enunţ care este folosit de numeroşi autori contemporani, fără a fi revendicat de nimeni:

Există o funcţie de stare a unui sistem numită entropie şi notată cu S. **Ea are următoarele proprietăţi...;** urmează înşirarea economică a acestora precum şi o definiţie explicativă a temperaturii absolute.

Acest enunţ ca şi precedentul are posibilitatea de aplicare limitată la categoria A şi nu poate fi deci socotit decît ca o consecinţă a principiului II.

Pentru prescurtare acest enunţ va fi denumit al patrulea enunţ al principiului II.

Enaliza efectuată aici va permite ca în partea a II-a a studiului să propunem forma de sistematizare deductivă cea mai adecvată din punct de vedere metodologic pentru dezvoltarea termodinamicii tehnice.

Primită la 15 I 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de termotehnică
şi maşini termice

CONSIDÉRATIONS SUR LE SYSTÈME DÉDUCTIF DES CONSÉQUENCES DU SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE (I)

(Résumé)

L'étude contient l'analyse des systèmes déductifs les plus connus, qui établissent les conséquences du second principe de la Thermodynamique.

On s'arrête à un système qui paraît plus indiqué méthodologiquement dans le développement de la Thermodynamique technique. Le système proposé contient les éléments nouveaux nécessaires à préciser et à clarifier certains aspects confus dans leurs présentations classiques. Ainsi, les systèmes thermodynamiques sont classifiés en systèmes A, pour lesquels les transformations réversibles sont possibles et systèmes B, qui ne peuvent pas avoir des transformations réversibles.

On démontre que pour le second principe les énoncés formulés par T h o m s o n et C l a u s i u s sont équivalents et appliquables dans tout le domaine macrophysique.

On y démontre que l'énoncé formulé par C a r a t h é o d o r y, de même que l'hypothèse directe de l'existence de l'entropie et de la température avec leurs propriétées, considérée comme un quatrième énoncé, sont appliquables seulement aux systèmes A, définis antérieurement. Ils doivent être donc considérés seulement comme des conséquences du principe dans ce domaine. On y établit les conséquences du second principe pour les systèmes B.

Des précisions nécessaires sont aussi apportées dans la représentation des processus irréversibles.

La genèse de la notion de t e m p é r a t u r e est complétement analysée avec la justification des éléments arbitraires qu'elle y contient.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 536.8; 631.01

INFLUENŢA REZISTENŢEI LA DETONAŢIE A COMBUSTIBILILOR ASUPRA REACŢIEI DE PREDETONAŢIE ÎN MOTORUL ANTRENAT

DE

DAVID PERETZ

1. Scopul lucrării

Conceptul actual al cauzelor şi mecanismului de producere a arderii detonante în motoarele cu aprindere prin scînteie se sprijină pe ideea autoaprinderii polistadiale a amestecului final din clilindrul motorului. În acest amestec iau naştere o serie de produse de oxidare intermediare care se acumulează în timpul reacţiei de predetonaţie considerată ca o reacţie în lanţ ramificată şi duc în final la detonaţie.

Pentru cercetarea acestor reacţii de predetonaţie, a căror cinetică nu este cunoscută azi, au fost utilizate diferite metode, între care un rol important îl joacă şi metoda motorului antrenat, care prezintă avantajul că pistonul comprimă şi destinde amestecul ca şi la motorul real (cu aprindere prin scînteie) şi deci se poate evidenţia influenţa acestuia asupra desfăşurării reacţiilor de predetonaţie.

Pe această direcţie se înscriu şi cercetările efectuate de autor cu scopul de a studia şi caracteriza cantitativ influenţa rezistenţei la detonaţie a unor combustibili formaţi din etaloane primare asupra desfăşurării reacţiei de predetonaţie într-un motor antrenat.

2. Principiul metodei şi instalaţia experimentală

În baza modelului fenomenologic şi matematic al detonaţiei elaborat în lucrările [1], [2], [3], s-a demonstrat că reacţia de predetonaţie ce se desfăşoară în amestecul final poate fi caracterizată prin doi parametri cinetici — exponentul cinetic m şi durata reacţiei τ_{aa}. Astfel au fost propuse ecuaţiile de calcul

$$w = \frac{dy}{d(t/\tau_{aa})} = m\left(\frac{t}{\tau_{aa}}\right)^m e^{-\frac{m}{m+1}\left(\frac{t}{\tau_{aa}}\right)^{m+1}}, \tag{1}$$

$$w_{cr} = m\, e^{-\frac{m}{m+1}}, \tag{2}$$

$$\frac{y_0}{y_{cr}} = 0{,}005 = \frac{1 - e^{-\frac{m}{m+1}\left(\frac{t_0}{\tau_{aa}}\right)^{m+1}}}{1 - e^{-\frac{m}{m+1}}}, \tag{3}$$

precum și altele, în care y reprezintă consumul redus în combustibil din amestecul final

$$y = \frac{N_{c,0} - N_c}{N_{c,0}}, \tag{4}$$

$N_{c,0}$ — numărul de moli sau molecule inițiale de combustibil din amestecul final în momentul $t = 0$, cînd nu a început încă vreo reacție de predetonație; N_c — numărul de moli sau molecule de combustibil din amestecul final care nu au reacționat pînă în momentul t; m — exponentul cinetic al reacției de predetonație; τ_{aa} — durata întîrzierii la autoaprindere a amestecului final; t_0 — momentul începerii unei reacții sensibile de predetonație; y_0 — consumul redus în combustibil pînă în momentul t_0; y_{cr} — consumul critic redus în combustibil din amestecul final pînă în momentul autoaprinderii τ_{aa}.

În consecință, cercetarea experimentală a detonației în motoare va urmări determinarea variației acestor doi parametri cinetici, respectiv a două intervale de timp — începutul unei reacții sensibile t_0 și sfîrșitul reacției τ_{aa}, în funcție de condițiile de lucru [4]. În acest scop se utilizează diagramele indicate desfășurate presiune-timp ridicate experimental și care pot fi obținute cu o precizie și reproductibilitate satisfăcătoare. Momentul t_0 se poate determina prin suprapunerea curbelor presiune-timp corespunzătoare a doi combustibili, unul de referință cu rezistență relativ mare față de reacțiile de predetonație și celălalt care se studiază din punctul de vedere al detonației, diagramele fiind ridicate în aceleași condiții de lucru. Punctul de desprindere al unei curbe de cealaltă corespunde momentului de începere a unei reacții sensibile de predetonație (t_0). Acesta, deoarece reacțiile de predetonație fiind exoterme, căldura de reacție constituie factorul hotărîtor care produce o diferență în creșterea presiunii între cei doi combustibili comparați în motorul antrenat. Sfîrșitul reacției (τ_{aa}) e determinat de prima oscilație de presiune sesizată pe diagrama indicată a combustibilului care prezintă fenomenul de ardere detonantă.

Cercetările experimentale s-au executat pe o instalație special adaptată în acest scop [5], care permite măsurarea cu precizie și reproductibil a celor două momente de timp amintite mai sus.

S-a renunțat astfel la metodele de măsură ale bazei de timp cu ajutorul modulatoarelor obișnuite cu came, baleiajul pe orizontală fiind declanșat cu ajutorul unui semnal dat de un reper trasat sub forma unui sector opac îngust pe un disc inelar transparent fixat de volantul motorului. În același timp se obțin și semnale de marcaj corespunzătoare valorilor unghiului de rotație al volanului, prin impulsuri verticale subțiri pe cel de al doilea spot al osciloscopului, obținute cu ajutorul altor sectoare opace trasate pe discul transparent. Astfel precizia măsurătorilor de timp este ridicată, eroarea fiind de maximum $\pm 0{,}1°$ RAC.

3. Rezultate experimentale

Pentru experiențe s-a utilizat motorul monocilindric IT-9-2 antrenat, de la o instalație de determinare a cifrei octanice, condițiile de lucru fiind următoarele: $\varepsilon = 6$, $t_{iaer} = 45\,°C$, $n = 900$ rot/min, $\lambda = 0{,}85$, $t_{iam.} = 149\,°C$, combustibil de referință: izooctan.

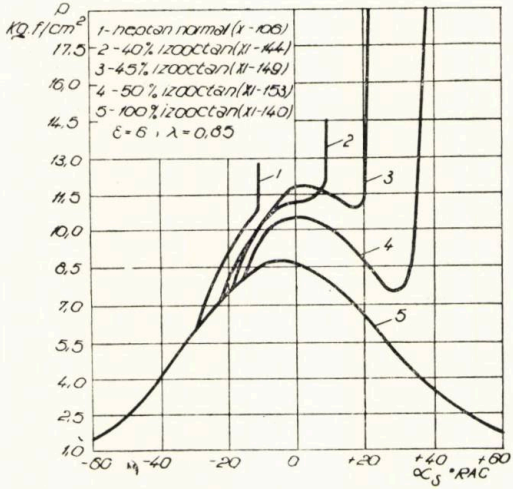


Fig. 1

Modul de lucru a fost descris în [5]. S-a lucrat cu o precizie de 1 div. scară abscisă = 1 mm = 0,22° RAC și 1 div. scară ordonată = 1 mm = = 0,15 at. Rezultatele experimentale prezentate în continuare sînt media a cel puțin 20 de determinări separate.

În fig. 1 sînt redate curbele de variație a presiunii în funcție de timp (°RAC). Durata reacției se calculează considerînd că momentul $t = 0$ corespunde la $-60°$ RAC înaintea p.m.i.

În baza acestor diagrame au fost determinate valorile lui t_0 şi τ_{aa} pentru patru amestecuri de izooctan cu *n*-heptan şi au fost calculate valorile exponentului cinetic m (3). Rezultatele sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Conţinutul de izooctan din amestec %	Începutul reacţiei sensibile t° RAC	Sfîrşitul reacţiei de predetonaţie τ_{aa} °RAC	Raportul $\frac{t_0}{\tau_{aa}}$	Exponentul cinetic m	Durata reacţiei τ_{aa} ms
1	0	32,0	49,3	0,650	12,5	9,14
2	40	37,9	70,7	0,536	7,8	13,09
3	45	40,7	81,3	0,501	7,0	15,06
4	50	43,6	99,4	0,439	5,8	18,38

Din aceste experienţe rezultă următoarele:

a) O reacţie sensibilă de predetonaţie începe cu atît mai tîrziu cu cît conţinutul de izooctan din amestec creşte, deci cu cît rezistenţa la detonaţie a combustibilului este mai mare. Astfel, în fig.2 s-a reprezentat grafic variaţia momentului t_0 de începere a unei reacţii sensibile de predetonaţie în funcţie de conţinutul în % de izooctan în volume din amestec. Valoarea lui t_0 creşte mai încet pînă la un conţinut de cca 35 % izooctan pentru ca la un conţinut mai ridicat în izooctan să crească mult mai rapid.

b) Aceeaşi observaţie se poate face şi în legătură cu durata reacţiei τ_{aa}, care creşte o dată cu creşterea conţinutului în izooctan din amestec, după cum rezultă din fig. 3.

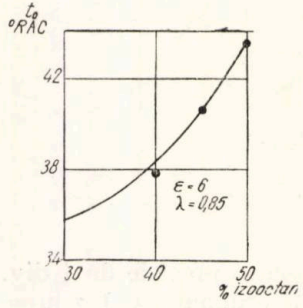


Fig. 2

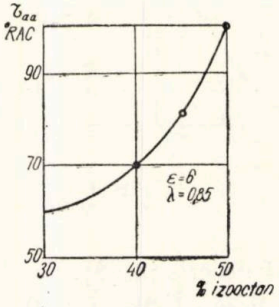


Fig. 3

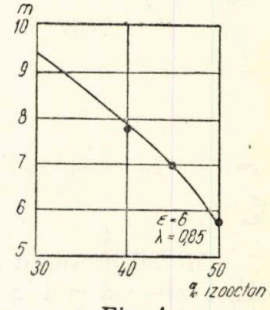


Fig. 4

c) Exponentul cinetic scade cu creşterea cifrei octanice a combustibilului, condiţiile de lucru rămînînd constante (fig. 4). Evident că aceasta se datoreşte micşorării raportului t_0/τ_{aa}, deci cu creşterea conţinutului în

izooctan din amestec durata reacţiei de predetonaţie τ_{aa} creşte cu mult mai rapid decît t_0.

În funcţie de valorile celor două mărimi cinetice m şi τ_{aa} s-au calculat vitezele de reacţie (1) corespunzătoare. Modul de evoluţie al reacţiilor de predetonaţie în funcţie de unghiul RAC se observă în fig. 5.

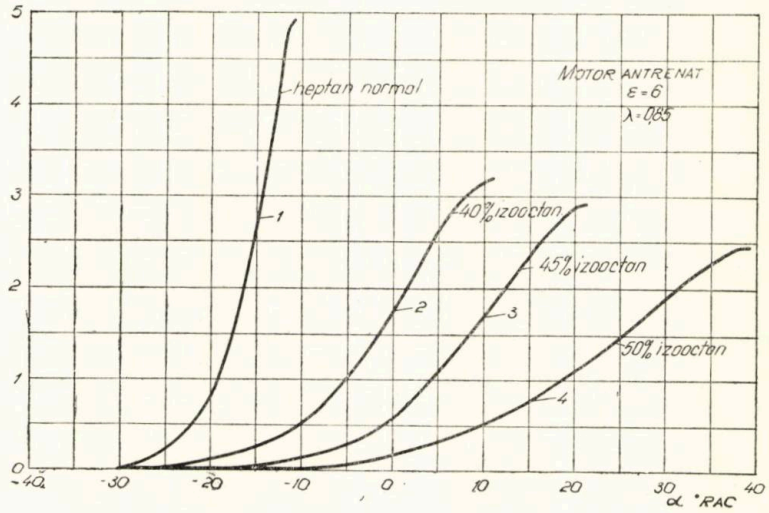


Fig. 5

d) Viteza critică (2) care în modelul nostru este viteza maximă a reacţiei de predetonaţie şi care defineşte sfîrşitul reacţiei atinge cea mai mare valoare în cazul n-hetptanului şi descreşte cu mărirea cifrei octanice a amestecului combustibil.

4. Concluzii

Rezultatele experimentale arată că menţinînd constante condiţiile de lucru, rezistenţa la detonaţie a combustibilului utilizat influenţează desfăşurarea reacţiei de predetonaţie, încît valorile parametrilor cinetici m şi τ_{aa} se modifică şi ele. Astfel, mărirea rezistenţei la detonaţie a combustibilului prin creşterea conţinutului în izooctan din amestec are ca efect micşorarea vitezei reacţiilor de predetonaţie (respectiv micşorarea lui m şi creşterea lui τ_{aa}).

Deoarece caracteristicile de compoziţie nu sînt hotărîtoare pentru definirea rezistenţei la detonaţie, există premisele ca această rezistenţă a combustibililor să fie caracterizată tocmai prin modul de desfăşurare a reacţiei de predetonaţie, respectiv prin valorile lui m şi τ_{aa} într-un motor antrenat standard şi în condiţii de lucru date.

Se remarcă de asemenea că studiul rezistenţei la detonaţie a combustibililor cu ajutorul reacţiei de predetonaţie în care intervin două mărimi cinetice poate fi util în obţinerea unor combustibili calitativ superiori necesari motoarelor moderne.

Primit la 19 XII 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de termotehnică
şi maşini termice

BIBLIOGRAFIE

1. Peretz D., *Über ein Modell der klopfenden Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 493—508.
2. Peretz D., *Kinetische Gleichungen für Vorreaktionen im Ladungsrest bei klopfender Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, Sekt. IV, S. 81—88.
3. Peretz D., *Die Korrelation zwischen den kritischen thermodynamischen Grössen und der Vorreaktion im Ladungsrest bei klopfender Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, Sekt. IV, S. 73—80.
4. Peretz D., *Asupra unei noi posibilităţi de studiu experimental al detonaţiei în motoarele cu aprindere prin scînteie,* Conferinţa naţională de motoare, Bucureşti, 1970.
5. Peretz D., Ghibu C., *Instalaţie şi metodică experimentală pentru studiul detonaţiei în motoare antrenate şi în motoare cu aprindere prin scînteie.* Constr. maş., 1970.

DER EINFLUSS DES KLOPFWIDERSTANDES VON KRAFTSTOFFEN AUF DIE IN DER LADUNG STATTFINDENDE VORREAKTION IN FREMDANGETRIEBENEN MOTOREN

(Zusammenfassung)

Es werden die Forschungsergebnisse über die quantitative Kennzeichnung des Einflusses des Klopfwiderstandes verschiedener aus Isooktan und Heptan bestehenden Kraftstoffmischungen auf den Verlauf der Vorreaktion in der Ladung eines fremdangetriebenen Motors bekannt gegeben.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass bei unveränderlichen Arbeitsbedingungen, der Klopfwiderstand des gebrauchten Kraftstoffes den Verlauf der Vorreaktion beeinflusst, so dass die Werte der kinetischen Parameter m und τ_{aa} sinch auch verändern. Folglich sind die Voraussetzungen dafür gegeben, dass die Klopfwiderstandseigenschaften der Kraftstoffe durch den Verlauf der Vorreaktion bzw. durch die Werte von m und τ_{aa} in einem vereinheitlichten Motor und unter gegebenen Arbeitsbedingungen gekennzeichnet werden.

Es wird hervorgehoben, dass das Studium des Klopfwiderstandes der Kraftstoffe mit Hilfe der Vorreaktionen, in welcher die zwei obengenannten kinetischen Grössen vorkommen, für die Herstellung qualitativ besserer, für die neuen Motoren benögten Kraftstoffe nützlich sein kann.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 636.24

L'ÉTUDE DE L'EFFET JACQ PAR LA MÉTHODE DU COEFFICIENT α

PAR

EMIL JUGUREANU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique „Gh. Gheorghiu-Dej" de Bucarest, le 1—3 novembre 1968

1. Études expérimentales et théoriques concernant l'anomalie thermique Jacq

L'existence d'une anomalie dans le champ thermique d'un corps a été signalée pour la première fois par l'ingénieur français J. Jacq [1] ... [3].

À la suite des recherches effectuées dans le cadre des usines Renault, J. Jacq arrive à la conclusion que dans la couche sous-superficielle d'un corps métallique il y a une chute anormale de température.

À l'encontre de la forme classique du champ thermique (fig. 1) obtenue dans une paroi métallique plane homogène dans le régime stationnaire, J. Jacq trouve une autre distribution des températures (fig. 2). Ainsi, dans la zone d'entrée du flux thermique, dans une couche sous-superficielle à une épaisseur d'approximativement une dixième de millimètre, apparaît une chute de température, appelée *chute thermique Jacq au chauffage*, respectivement la courbe $1'-2'$. Par ailleurs, dans la zone de sortie du flux thermique, dans une couche sous-superficielle, à une épaisseur de l'ordre d'une dixième de millimètre apparaît une chute de température Δt_{jr}, appelée *chute thermique Jacq au refroidissement*, respectivement la courbe $3'-4'$.

Dans ces zones, la chute anormale de température est exprimée par les équations

$$\Delta t_{ji} = k_i\, q, \qquad \Delta t_{jr} = k_r\, q, \tag{1.1}$$

où Δt_{ji} este la chute thermique Jacq au chauffage, Δt_{jr} — la chute thermique Jacq au refroidissement, q — le flux thermique unitaire, k_i et k_r — deux constantes qui ont des valeurs différentes pour les zones d'entrée et de sortie du flux thermique, à savoir

$$k_i > k_r\,. \tag{1.2}$$

À l'intérieur de la paroi la chute de température $2'-3'$ est normale, étant gouvernée par la loi classique $q = -\lambda \operatorname{grad} T$.

Dans ses expériences [1] ... [3], J. Jacq vérifie l'existence et la grandeur de cette anomalie.

Si quelques-unes des expériences effectuées par J. Jacq présentent certaines incertitudes en ce qui concerne leur exactitude, d'autres, par exemple la méthode métallographique, résistent à une analyse complète sous tous les aspects.

Des études théoriques dans ce domaine ont été effectuées par R. Lucas et L. Kaiser.

René Lucas [4] explique l'anomalie thermique par l'existence à la surface des métaux d'un flux de rétrodiffusion thermique. L'existence de l'anomalie thermique Jacq est conditionnée par l'apparition d'une discontinuité dans la propagation phononique de la chaleur. Conformément à cette théorie, l'effet Jacq peut apparaître aux corps métalliques et non-métalliques.

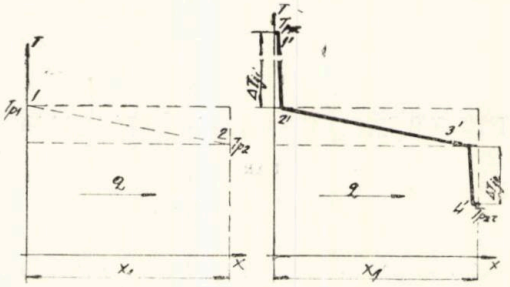


Fig. 1

Fig. 2

L. Kaiser [5], n'excluant pas la théorie phononique de Lucas, explique l'anomalie thermique Jacq par une théorie électronique. En partant de la théorie de conduction par électrons libres (Drude-Lorentz-Sommerfeld), L. Kaiser démontre que l'effet Jacq est une fluctuation en température eu sein du gaz d'électrons libres, localisée à la surface du métal et qui vérifie la statistique Fermi-Dirac (due à la chaleur spécifique diminuée du gaz d'électrons). En ce cas, l'effet Jacq est conditionné par l'existence d'une discontinuité dans les propriétés du gaz d'électrons libres. La théorie de Kaiser permet une évaluation quantitative de l'effet Jacq pour chaque métal, fonction de son rayon atomique.

À ces études on pourrait ajouter une explication hypothétique donnée par Gérard d'Albon [9], suivant laquelle l'anomalie thermique Jacq serait due à l'absorption des gaz dans la surface des métaux.

À la chaire de Thermotechnique de l'Institut Polytechnique de Jassy, on a étudié plusieurs méthodes expérimentales [13] aussi bien dans le but de vérifier l'existence de l'anomalie thermique Jacq que dans celui de vérifier l'exactitude de ces trois théories [4], [5], [9], relatives à ce phénomène.

Parmi les méthodes expérimentales qui ont donné des bons résultats on peut indiquer :

1 — la méthode des points de fusion pour métaux ;

2 — la méthode de convection pour métaux ou alliages métalliques fluides ;

3 — la méthode des points de fusion pour les corps non-métalliques.

À la suite de ces expériences on est arrivé aux conclusions suivantes :

a) La théorie de R. Lucas n'est pas valable ou les anomalies phononiques n'ont pas une contribution mesurable dans l'apparition de ce phénomène (vérifié par la méthode *3*).

b) L'anomalie thermique Jacq existe dans les métaux et les alliages.

Les expériences ont confirmé comme étant valable la théorie de R. Kaiser, en base de laquelle l'anomalie thermique Jacq est conditionnée

par l'existence d'une discontinuité dans les propriétés des gaz d'électrons libres (vérifié par la méthode *1*).

c) L'absorption des gaz dans les couches superficielles qui conduit à une augmetation de la résistance électrique ne conduit pas aussi à une augmentation de la résistance thermique.

Par conséquent l'absorption des gaz dans la surface du corps ne peut pas être une cause de l'effet Jacq (vérifié par la méthode *2*).

2. L'étude d'une méthode pour la détermination du coefficient α réel dans le cas de la convection

L'anomalie thermique Jacq, comme il a été montré, apparaît dans une couche sous-superficielle de la paroi, ayant une épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre. Si la chaleur se dégage (par un procédé électrique) dans une couche ayant une épaisseur de l'ordre du centième de millimètre, la chute de température due à l'effet Jacq devienne négligeable. Par conséquent, il apparaît une possibilité de faire des mesures dans lesquelles l'effet Jacq est éliminé.

Dans les fig. 3 et 4 sont montrées comparativement deux surfaces, dans la fig. 3 une surface d'une épaisseur d'un millimètre où apparaît l'effet Jacq, et dans la fig. 4 une surface à une épaisseur de 0,01 mm, où l'effet Jacq n'apparaît plus.

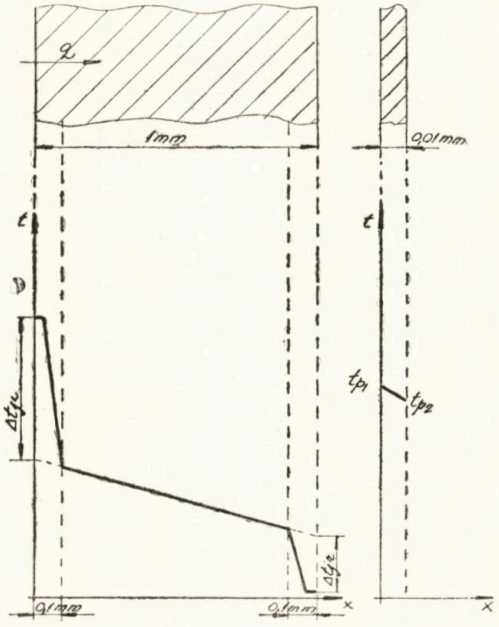


Fig. 3 Fig. 4

Par cette méthode de comparaison s'ouvre un vaste champ de possibilités. En premier lieu, pour divers régimes thermiques apparaît la possibilité de constater et de déterminer l'effet Jacq. En deuxième lieu apparaît la possibilité d'éliminer l'effet Jacq.

La réalisation d'une surface ayant une épaisseur de l'ordre du centième de millimètre (dans laquelle n'apparaît plus l'effet Jacq) est montrée dans la fig. 5.

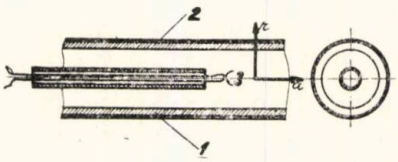


Fig. 5

Un tuyau de verre *1*, calibré à un diamètre connu précisément, se couvre d'une couche métallique homogène *2*, d'une épaisseur d'environ 0,1 mm (de l'ordre du centième de millimètre). On fait chauffer le tuyau de verre, en régime stationnaire, par le passage d'un courant électrique I. Le couple thermoélectrique *3*, monté dans l'axe du tuyau détermine une température T égale à la température de la surface extérieure (de la couche déposée) parce que dans la paroi du verre il n'existe pas de flux thermique, $\partial T/\partial r = 0$.

On prend la précaution supplémentaire qu'aussi dans la zone du couple thermoélectrique le flux axial soit nul, $q_x = 0$, c'est-à-dire $\partial t/\partial x = 0$, ou tout au moins $\partial^2 t/\partial x^2 = 0$.

En ce cas, le bilan thermique pour un élément égal à l'unité devient

$$Q = \pi D \alpha_{\text{réel}} (t_1 - t_2), \quad Q = W = IU_0 ,$$

où Q est l'énergie dégagée vers l'extérieur et qui est égale à l'énergie électrique W correspondant à l'unité de longueur du tuyau, U_0 — la chute de tension sur l'unité de longeur du tuyau, t_1 — la température de l'intérieur du tuyau, égale à la température de la surface extérieure, t_2 — la température du milieu ambiant, α_r — le coefficient de convection.

De cette façon apparaît la possibilité de déterminer avec précision le coefficient réel de convection ($\alpha_{\text{réel}}$), qui n'est pas affecté par l'effet Jacq.

Pour la détermination de l'effet Jacq on fait des mesures simultanées avec deux tuyaux, l'un avec des parois minces, $\delta_2 = 0{,}01$ mm, où n'apparaît pas l'effet Jacq et un autre avec des parois épaisses, $\delta_1 > 0{,}1$ mm, où apparaît l'effet Jacq. Les deux tuyaux doivent avoir le même diamètre et se trouver dans des conditions identiques de convection.

On peut distinguer deux cas :

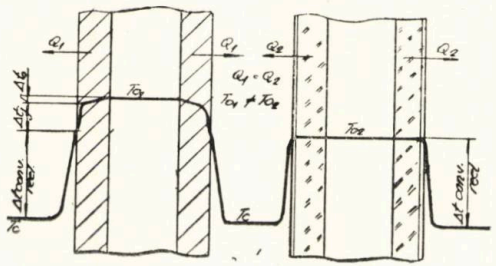
A) On règle les courants de chauffage de telle façon que les flux thermiques soient égaux ($Q_1 = Q_2$) (fig. 6 et 7).

En utilisant l'équation de Newton pour les échanges de chaleur par convection entre le tuyau et l'air on peut écrire pour le tuyau avec des parois épaisses :

$$Q_1 = S_1 \alpha_{r1} (t_{p1} - t_a) = S_1 \alpha_{r1} [(t_{01} - \Delta t_c - \Delta t_{jr}) - t_a].$$

Puisque $\Delta t_c \ll \Delta t_{jr}$ il résulte :

(2.1) $$Q_1 = S_1 \alpha_{r1} [(t_{01} - \Delta t_{jr}) - t_0].$$



Pig. 6 Fig. 7

Pour le tuyau avec des parois minces :

(2.1′) $$Q_2 = S_2 \alpha_{r2} (t_{p2} - t_a) = S_2 \alpha_{r2} (t_{02} - t_a),$$

où S_1 est la surface latérale avec des parois épaisses et S_2 — la surface latérale avec des parois minces.

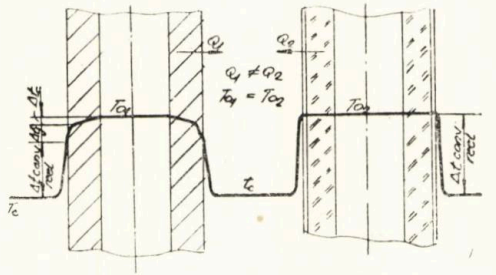


Fig. 8 Fig. 9

Puisque $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, de même que $Q_1 = Q_2$, on obtient de (2.1), (2.1′) :

(2.2) $$\Delta t_{jr} = t_{01} - t_{02} .$$

Par conséquent, en donnant aux tuyaux la même quantité d'énergie, la diférence de températures de l'intérieur des deux tuyaux $(t_{01} - t_{02})$ donnera la chute thermique Jacq.

B) On règle les courants de chauffage de telle sorte que les températures de l'intérieur des deux tuyaux soient identiques, $t_{01} = t_{02} = t_0$ (fig. 8 et 9).

On obtient alors pour le tuyau avec des parois épaisses:

$$Q_1 = S_1 \alpha_{r1} [(t_{01} - t_{jr}) - t_a] \tag{2.3}$$

et pour le tuyau avec des parois minces:

$$Q_2 = S_2 \alpha_{r2} (t_{02} - t_a). \tag{2.3'}$$

Puisque $\alpha_{r1} = \alpha_{r2}$, de même que $t_{01} = t_{02}$ il en résulte

$$\Delta t_{jr} = (t_0 - t_a) \left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right). \tag{2.4}$$

3. Conclusions

En analysant les méthodes A) et B), il resulte que pour la détermination de la chute thermique Jacq on doit évaluer avec précision les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 ou ce qui revient à la même chose, l'énergie électrique consommée pour le chauffage des deux tuyaux.

Pour la convection libre dans l'air, la mise en évidence du phénomène nécessite des mesures très précises, comme par exemple: maintien rigoureux de la constance des courants de chauffage et un ensemble de moyens d'investigation scientifique précises pour la mesure de la puissance électrique etc.

Pour le chauffage des tuyaux on pourrait utiliser aussi des courants de grande fréquence, mais la technique des mesures en est plus difficile.

Dans le but d'éviter l'effet du rayonnement, le tuyau peut être protégé par un écran qui est maintenu à la même température.

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Thermotechnique
et de Machines Thermiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Jacq J., Chateau M., *Anomalie de la distribution de température dans les couches superficielles d'un solide.* C.r. Ac. sc. Paris, 1961, **252,** *21,* pp. 3201–3203.
2. Jacq J., Chateau M., *Anomalie de la distribution de température dans les couches superficielles d'un solide.* C.r. Ac. sc. Paris, 1961, **252,** *20,* pp. 3011–3013.
3. Jacq J., *Anomalie de la distribution de température dans les couches superficielles d'une paroi chauffée ou refroidie.* „Journées internationales de la Transmission de la Chaleur", Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, Paris.
4. Lucas R., *Théorie du phénomène d'anomalie de température dans les couches superficielles des matériaux.* „Journées internationales de la Transmission de la Chaleur", Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, Paris.
5. Kaiser L., *Essai d'une théorie électronique de l'effet Jacq.* Rev. gén. de Thermique, Paris, 1962, **I,** *5,* pp. 21–40.
6. Klaudy P., *Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Flüssigkeitskonstanten.* 1955, ETZ (A), *15,* S. 525–532.

7. d'Albon G. şi colab., *Perfecţionarea grupurilor turbogeneratoare cu generatoare unipolare.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1956, **II (VI)**, *1—2.*
8. Procopiu Şt., d'Albon G., *Perméabilité magnétique à haute fréquence des couches minces de fer déposées électrolytiquement.* C.r .Ac. sc. Paris, déc. 1937, pp. 1373—1376.
9. d'Albon G., *La perméabilité magnétique des couches minces de fer en haute fréquence et dans les mesures statiques.* An. sc. Univ. Jassy, 1939, **XXV**, *2.*
10. Bonnet C., Morin R., *Étude à propos de l'anomalie de la distribution des température dans les couches superficielles d'une paroi chauffée ou refroidie, constatée par M. Jacq.* Bruxelles, Euratom, 1963, 79 p.
11. Missenard A., *Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges.* Paris, Eyrolles, 1965, 554 p.
12. Harrington E. R., *Anomalous Surface Heating Rates.* J. Appl. Phys. U.S.A., 1966/67.
13. d'Albon G., Jugureanu E., Cloţan V., Lozonschi Gh., Apetrei N., *Considérations sur l'anomalie thermique Jacq et résultats expérimentaux.* Bul. Inst. polit. 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, s. IV.

STUDIUL EFECTULUI JACQ PRIN METODA COEFICIENTULUI α

(Rezumat)

În 1961, inginerul francez J. Jacq semnalează pentru prima dată o anomalie în distribuţia temperaturii din interiorul unei piese metalice [1] ... [3].

În cadrul Catedrei de termotehnică de la Institutul politehnic din Iaşi s-au efectuat o serie de experienţe cu scopul de a pune în evidenţă acest fenomen intrat în literatură sub numele de *efect Jacq.* În lucrare se cercetează acest efect prin *metoda coeficientului* α, care permite să se studieze consecinţele efectului Jacq în transmiterea căldurii prin convecţie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D.C. 536.21 : 621.643

CONTRIBUTION TO THE THERMAL INSULATION CALCULUS OF PIPES

BY

AURELIAN SIMIONESCU

1. The thickness of the insulating layer is a value of particular importance in thermal insulation calculus. To determine this value two possibilities exist: one may use either tabulated data as: P. I. Pirog [1], STAS 4168—55 [2], Wärme und Kälteschütz [3], L. M. Faktorovici [4] and nomograms as: B. A. Juravlev [5], M. M. Goleand [6], P. I. Pirog [1], R. P. Gruşman [7], or analytical calculus.

The analytical method requires the following succession of calculus: first the admissible heat losses of the pipe are established starting from the technical conditions of the technological process, then the sanitary conditions of work. The insulation is chosen, and by admitting an arbitrary temperature of the exterior surface of the insulating layer, the mean temperature in insulation and, depending on this, the corresponding thermal conductivity λ of the insulating layer is determined. Depending on heat losses and temperatures of the external and internal surfaces of the insulating layer, the necessary insulation thickness is determined. A verification calculus is made by determining the temperature of the external surface of the insulating layer. If this temperature largely differs from that chosen initially the calculus should be repeated; thus an admissible value could be obtained [8], [9].

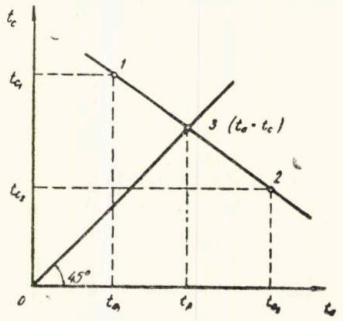
Obviously, this method is rather clumsy and slow. There exist also simplified methodes in which some thermal resistances are neglected but these also offer difficulties as the external surface temperature is not known. These difficulties may be eliminated by using tables giving the thermal resistance between external surface of insulation and surrounding air versus pipe external diameter and temperature of the warm fluid [10].

To simplify the calculus, A. A. Silov [11] drew up a nomogram by which one may determine the heat flow and the temperature of the ceding heat surface.

2. For faster determination of the external surface temperature of the insulating layer and subsequent reduction of the insulation thickness calculus, the following method is proposed:

Initially, as in the classical method, the admisible heat losses q of the pipe are established. An arbitrary temperature t_{a_1} of the external surface of the insulating layer is chosen and by this the surface coefficient of heat transfer to surrounding air is calculated.

By means of the heat losses of insulation, the external surface temperature of the insulating layer, the surrounding air temperature, the length of pipe, and the surface coefficient of heat transfer, the exterior diameter of pipe insulation, and thus the insulation thickness are determined.



Fig, 1

A verification calculus is performed by which the thermal conductivity of the insulation at an average temperature is determined and the external surface temperature t_{c_1} calculated.

In most cases the temperature t_{a_1} initially chosen differs from the temperature t_{c_1} obtained by verification calculus. In such a case another value t_{a_2} is taken for the surface temperature and the calculus is repeated. Another value t_{c_2} is obtained by verification.

The values *1* (t_{a_1}, t_{c_1}) and *2* (t_{a_2}, t_{c_2}) are plotted against a system of rectangular axis, taking the initially chosen values on abscissa and those obtained by verification on ordinate (Fig. 1).

The bisectrix plotted against the origin of the coordinate system intersects the straight line *1—2* in point *3*. The coordinates of point *3* on the bisectrix are of the same value; it follows that point *3* satisfies the condition of equality between the initially chosen value and that obtained by verification.

The coordinates of point *3* simultaneously satisfy the equation of the straight line *1—2* and that of bisectrix *O—3*; the common value of these coordinates, representing the real surface temperature, is obtained as a function of the two initially chosen temperatures and those resulting from verification by solving the above mentioned system of equations, namely

$$t_p = \frac{t_{a_2} t_{c_1} - t_{a_1} t_{c_2}}{t_{a_2} - t_{a_1} + t_{c_1} - t_{c_2}}. \tag{1}$$

The last calculus to determine the insulation thickness is performed by using this value t_p for the external surface temperature.

The same calculus method was applied to determine the wall temperature of heat exchangers [12].

Received the 26 III 1968

Polytechnic Institut, Jassy,
Laboratory of Thermotechnics

REFERENCES

1. Пирог П. И., *Теплоизоляция холодильников.* Изд. „Пищевая промышленность", М., 1966, стр. 254, 257, 263.
2. * * * *Izolarea termică a conductelor interioare.* STAS 4168—55, Oficiul de stat pentru standarde, Buc., 1955, p. 2.
3. * * * *Wärme und Kälteschütz in Wissenschaft und Praxis.* Deutsche Prioformwerke Bohlander, Köln/Rhein-Prioformhaus, 1928, S. 65.
4. Факторович Л. М., *Тепловая изоляция.* Изд. „НЕДРА", Л., 1966, стр. 354.
5. Журавлев Б. А., *Конструктивные елементы систем теплоснобжения и вентиляции.* Госстроиздат, М., 1954, стр. 66—67 и 379—380.
6. Goleand M. M. , *Calculul şi încercarea izolaţiei termice.* Ed. tehn., Buc., 1963, p. 81, 166 (translated from Russian).
7. Грушман Р. П., *Справочник теплоизолировщика.* Стройиздат, Л.—М., 1965, стр. 39—40.
8. Михеев М. А., *Основы теплопередачи.* Госэнергоиздат, М.—Л., 1956, стр. 208.
9. Копиев С. Ф., *Теплоснобжение.* Госсмройиздат, М., 1953, стр. 231—232.
10. Nerescu I., Constantinescu P., *Probleme de aparate, maşini şi instalaţii.* Ed. tehn., Buc., 1965, p. 476.
11. Силов А. А., *Водоснобжение и санитарная техника.* 1959, *12*, стр. 27—29.
12. Câmpan T., Anghelache D., *Contribuţiuni la determinarea temperaturii de calcul a pereţilor schimbătorilor de căldură.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1957, **III** (**VII**), *1—2*, pp. 181—184.

CONTRIBUŢII LA CALCULUL IZOLAŢIEI TERMICE A CONDUCTELOR

(Rezumat)

Se prezintă o metodă pentru determinarea rapidă a temperaturii suprafeţei exterioare a izolaţiei termice a conductelor, scurtîndu-se astfel calculele necesare pentru aflarea grosimii izolaţiei.

Temperatura suprafeţei exterioare a izolaţiei este determinată, fie printr-o reprezentare grafică la care abscisa este formată din două valori admise iniţial iar ordonata din două valori obţinute prin verificare, fie cu ajutorul unei relaţii funcţie de aceleaşi valori (admise şi găsite prin verificare).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 521. 01

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA CAPACITÉ PORTANTE DES ENGRENAGES CYLINDRIQUES EN POLYAMIDE SUR ACIER

Note III

CONSIDÉRATIONS SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES DE DÉTÉRIORATION DES ENGRENAGES EN POLYAMIDE-ACIER

PAR

M. GAFIŢANU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 28—30 septembre 1967

1. Introduction

Au cours des essais déjà cités dans quelques ouvrages précédents [3], [4] on a pu mettre en évidence certaines particularités concernant les phénomènes de dommage des engrenages en polyamide-acier.

Ces essais [3], [4] ont été effectués sous charge constante, sur un stand à circuit fermé avec possibilité de réglage continu du moment de torsion du circuit.

Les roues éprouvettes ont engrené avec des roues dentées métalliques dans les conditions suivantes : a) charge constante pendant l'essai ; b) vitesse angulaire constante, 1540 tours/min ; c) lubrification par barbottage avec de l'huile minérale 305 (5°E à 50° C) ; e) température au-dessus de la cuve de l'huile : $45°-5°$ — pour les roues éprouvettes avec une largeur $b = 12$ mm, $45°\pm5°$ — pour les roues éprovettes avec une largeur $b = 18$ mm.

Les principales caractéristiques géométriques des roues essayées sont indiquées dans le tableau 1.

En considérant la multitude de phénomènes de détérioration cités dans la littérature, il est intéressant de présenter par la suite quelques constatations, issues des essais cités, concernant les formes de manifestation, l'évolution, les causes probables et aussi l'importance des ces phénomènes.

Tableau 1

Principales caractéristiques géométriques des roues éprouvettes essayées
($\alpha_{0n} = 20$, $f_{0n} = 1{,}0$, $w_{0n} = 0{,}25$)

Largeur b mm	Module normal m_n mm	Nombre de dents z	Angle d'inclinaison de la denture β_d	Numéros des engrenages essayés
12	4	25	0	*11, 13, 18, 19, 20/1, 21/1, 22/1* (7)
12	2,5	40	0	*2, 4, 5, 21/2, 22/2, 23/2, 24/2, 25/2, 31, 32* (10)
12	2	50	0	*7, 8, 41, 42, 43, 44, 45* (7)
12	1,25	80	0	*16/2, 17/2, 18/2, 19/2, 20/2, 21/2, 22/2* (7)
18	2	50	0	*2/1, 3/1, 5/1, 7/1, 6/1, 4/1* (6)
18	2	49	11°28'30''	*17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24* (8)
18	2	48	16°15'40''	*33, 34, 35, 36, 38, 39, 40* (7)
18	2	47	19°56'48''	*1, 2, 3, 4, 6, 7, 8* (7)
18	2	45	25°50'30''	*25, 26, 27, 28, 29* (5)
18	2	43	30°41'	*9, 10, 11, 12, 13, 14* (6)

2. La rupture des dents par fatigue de flexion

Il est indiscutable que la rupture des dents par fatigue de flexion est le phénomène de détérioration avec les plus graves conséquences. De même, parce que dans la littérature de spécialité il y a des contradictions

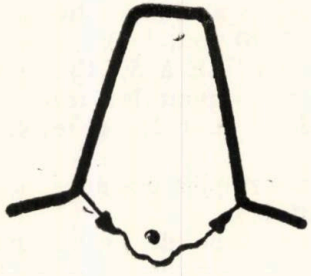
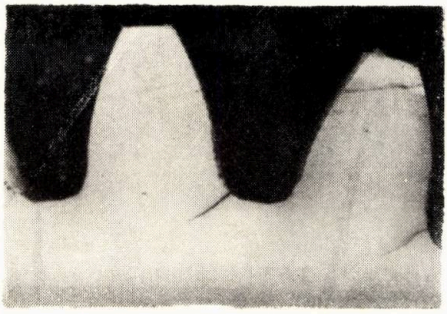


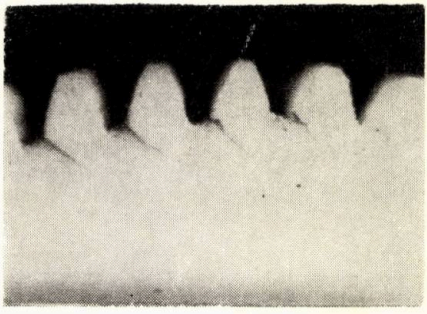
Fig. 2 — L'évolution de la fissure de rupture par fatigue (schème).



a

b

c



d

Fig. 1. — Fissures de rupture par fatique des dents.
a — roue *14*, $z = 25$, $\beta_d = 0°$; *b* — roue *9*, $z = 40$, $\beta_d = 0°$; *c* — roue *41*, $z = 50$, $\beta_d = 0°$; *d* — roue *19*, $z = 80$, $\beta_d = 0°$.

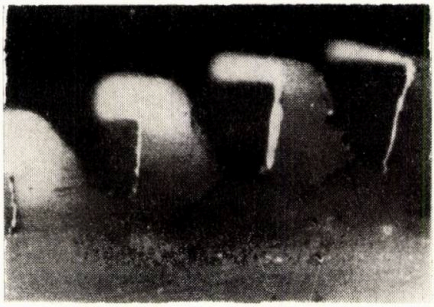
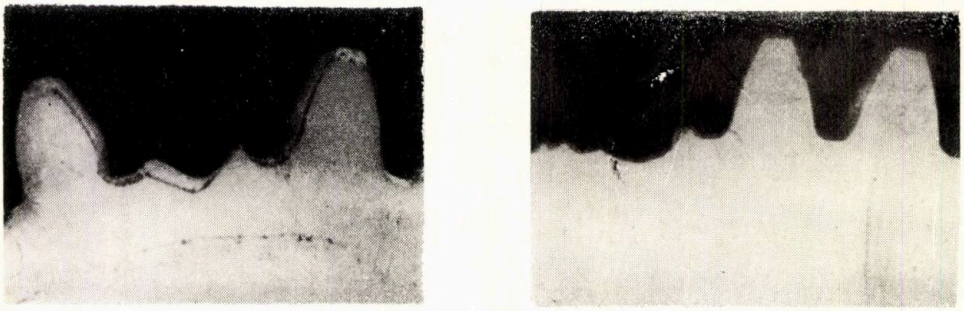


Fig. 3. — Fissure de rupture par fatigue de flexion des dents; roue *23*, $z = 49$, $\beta = 11°28'30''$.



a *b*

Fig. 4. — Vue postérieure à la rupture des zones détériorées.
a — roue *13*, $z = 25$, $\beta_d = 0°$; b — roue *18*, $z = 50$, $\beta_d = 11°28'30''$.

en ce qui concerne la fréquence et donc l'importance de l'analyse de ce phénomène, les recherches éxpérimentales [3], [4] ont été orientées vers l'étude de la capacité portante vue comme résultat de la résistance à la fatigue de flexion de ces engrenages.

D'ailleurs, la mise hors de fonctionnement de plus de 87 % des engrenages essayés a été provoquée par la rupture des dents par fatigue de flexion. Les autres 13 % ont été remplacés avant la fracture, immédiatement après ces éprouvettes ont dépassé le nombre de rotations de base de 10.10^6.

Quelques minutes avant la rupture, à la base d'une ou de plusieures dents voisines se produisaient des fissures, en partant de la zone de raccord (fig. 1 ... 3).

L'apparition de ces fissures menait à un évident changement de bruit, à des chocs assez puissants, qui, enfin, provoquaient la rupture des dents affectées.

L'évolution des fissures (fig. 1 ... 3), et en général la rupture des dents par fatigue, expliquable par des processus mécano-thermo-chimiques de destruction, sont en concordance avec des observations antérieures sur des roues dentées en polyamide [1], [6], [7] ou sur des roues en acier avec un domaine plastique prononcé [8].

L'apparition et le développement, dans le domaine des durabilités étudiées, des autres phénomènes de détérioration qui seront discutés ultérieurement, et qui ont été considerés comme secondaires, n'ont pas influencé sensiblement la rupture par fatigue des dents ; le point de départ des fissures est resté le même, dans une zone inaffectée par d'autres détériorations, le bruit n'a pas changé, la dépendance charge-temps n'a pas changé [3], [4].

3. L'usure initiale des flancs actifs

L'analyse des profils des flancs actifs, aux roues essayées, avant et après la mise hors de fonctionnement, même à des durabilités réduites correspondantes à des grosses charges, montre, distinctement, deux zones avec des modifications dimensionnelles appréciables, comme résultat d'une usure spécifique.

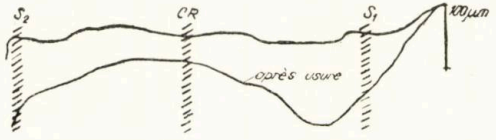


Fig. 5 — Modification du flanc actif pour la roue *20/1*, $b = 12$ (tableau 1).

Ces deux zones (fig. 5 ... 8) correspondent au voisinage des points S_2, S_1, respectivement, d'entrée et de sortie de l'engrènement.

En concordance avec des observations de C o r n e l i u s [2], par comparaison avec les modifications des profils des flancs actifs des roues dentées en polyamide, les modifications correspondantes des roues paires métalliques sont pratiquement négligeables (fig. 9...12).

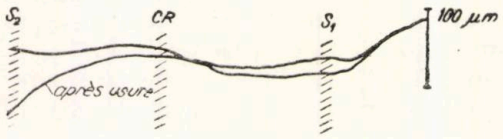


Fig. 6 — Modification du flanc activ pour la roue dentée éprouvette *5* (b = 12 mm) (tableau 1).

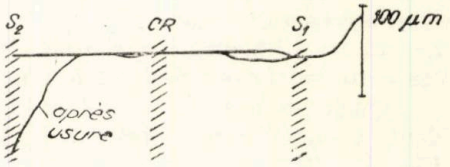


Fig. 7 — Modification du flanc activ pour la roue dentée éprouvette *8* (b = 12 mm) (tableau 1).

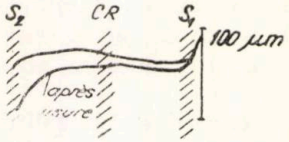


Fig. 8 — Modification du flanc activ pour la roue dentée éprouvette *17/2* (b = 12 mm) (tableau 1).

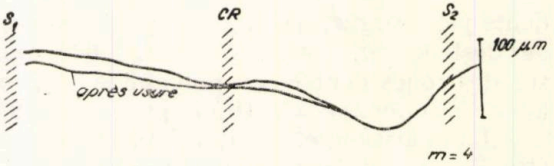


Fig. 9 — Modification du flanc actif pour la roue dentée métallique $m = 4$, $z = 25$, $\beta_d = 0°$.

Il est à mentionner aussi les égratignures, observées d'ailleurs par H a c h m a n n [6] mais en particulier pour les engrenages non lubrifiés, égratignures orientées d'après les vecteurs vitesses de glissement, tant sur les flancs des dents en polyamide que sur ceux en acier. Ces égratignures sont plus évidentes chez les roues avec un module plus grand (fig. 13). Il est d'ailleurs très possible que les auteurs qui mentionnent l'usure des roues métalliques, fassent allusion à ces égratignures qui, quoique évidentes, n'affectent pas sensiblement la forme du flanc actif.

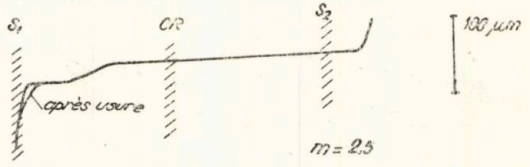


Fig. 10 — Modification du flanc actif pour la roue dentée métallique $m = 2{,}5$, $z = 40$, $\beta = 0°$.

Il est possible aussi que ces enlévements de matériau et égratignures de profondeur relativement réduite ($< 0{,}05$ mm) apparaîssent comme suite d'une intérruption de la pellicule de lubrifiant dans les zones consi-

derées. Dans le cas d'un engrènement théorique, sans intérruption de la pellicule de lubrifiant, ces phénomènes d'usure ne peuvent pas être expliqués, parce que, d'un part, les tensions de contact chez les roues essayées sont moindres que celles qui pourraient provoquer l'écoulement du maté-

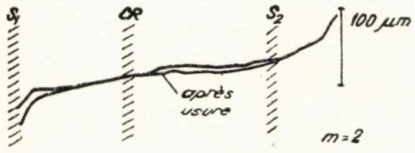


Fig. 11 — Modification du flanc actif pour la roue dentée métallique $m = 2$, $z = 50$, $\beta_d = 0°$.

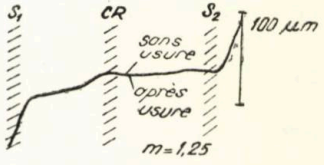


Fig. 12 — Modification du flanc actif pour la roue dentée métallique $m = 1{,}25$, $z = 80$, $\beta_d = 0°$.

riau, donc l'usure par arrachage (fig. 16) ; d'autre part, les températures locales de contact calculées avec la méthodique propossée par H o u s z [9] sont beaucoup moindres par rapport à la température d'écoulement de la polyamide étudiée (fig. 14) et par conséquent il n'y pas de conditions favorables au grippage au sens du Housz.

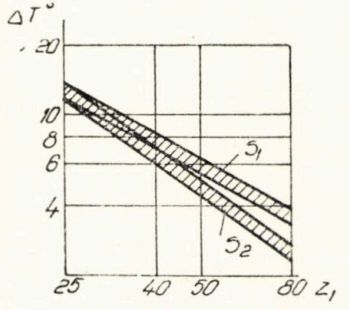


Fig. 14 — Les températures locales de contact pour les engrenages essayées, dans les points S_1, S_2, pour une répartition théorique de la charge sur les dents.

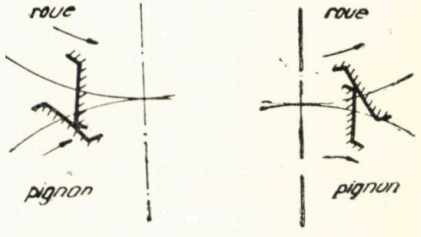


Fig. 15 — Schéma de l'entrée et de la sortie de l'engrènement avec des contacts sur les dos des dents.

L'intérruption de la pellicule de lubrifiant serait due donc seulement aux contacts insatisfaisants, sur les dos des dents (fig. 15). L'entrée et la sortie de l'engrènement dans ces conditions, sur les dos cooresspondants aux intersections du cylindre de tête avec les flancs, déterminent à part le raclage de la pellicule de lubrifiant, des dépassements locales de la limite d'écoulement et par conséquent des processus d'arrachage. Les modifications de la forme des flancs qui en résultent et l'arrondissement des dos intervienent dans le sens de la réduction des tensions de contact au dessous des tensions limite qui pourraient provoquer l'écoulement. Le processus mène

à une usure semblable au grippage avec des caractères spécifiques, extériorisés particulièrement par les égratignures déjà constatées sur les flancs des dents métalliques.

Ces égratignures et aussi les modifications des flancs correspondantes, spécifiques, peuvent être observée immédiatement après la mise en marche de ces engrenages.

Ce phénomène d'usure initiale spécifique n'a pas une évolution rapide ; par contre, elle est limitée par les motifs suivants :

a) même dans les conditions de l'intérruption de la pellicule de lubrifiant, le matériau plastique, mouillé localement sous l'action des températures de contact élevées, joue ici un rôle de lubrifiant ;

b) la présence du lubrifiant en abondance sur les surfaces voisines à la surface de contact favorise la réformation de la pellicule de lubrifiant ;

c) l'arondissement de la crête d'intersection du flanc actif et le cylindre de tête, par usure, immédiatement après la mise en marche, mène à une diminution des tensions locales équivalentes au dessous de la limite d'écoulement et de la température locale de contact au dessous de la température critique, donc à la réformation de la pellicule de lubrifiant.

Pour cette raison, les zones du matériau affectées par ce grippage aux caractères spécifiques sont relativement minces, et les modifications des flancs dans les zones d'entrée ou de sortie de l'engrènement des flancs actifs, où il y a d'ailleurs d'inévitables déformations plastiques locales, sont de maximum 0,1 mm.

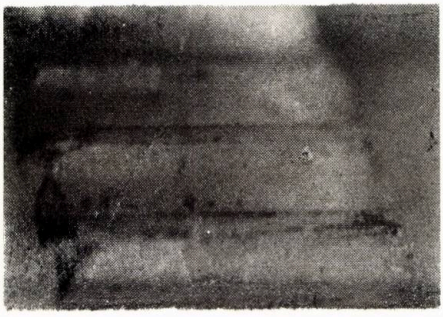
4. L'usure pitting des flancs des dents

Cette forme d'usure fréquemement mentionée comme phénomène de détérioration par d'autres chercheurs [1], [6], n'a pas influencé sensiblement la capacité portante de résistance à la fatigue de flexion, dans le domaine étudié et pour les roues essayées ; elle n'a influencé non plus le fonctionnement avant la rupture des dents par fatigue dans le sens d'un agrandissement du bruit.

Cornelius [2] affirme que l'influence des phénomènes d'usure des flancs sur la capacité de charge de fatigue par flexion devient assez importante seulement après 2.10^7 rotations, durabilité qui n'a pas été atteinte dans les recherches que nous avons effectué.

Les piqûres de type pitting qui peuvent être observées chez les roues essayées sont emplacées dans les zones des flancs actifs qui correspondent à l'entrée ou à la sortie des dents de l'engrènement et non pas dans le voisinage du cercle primitif.

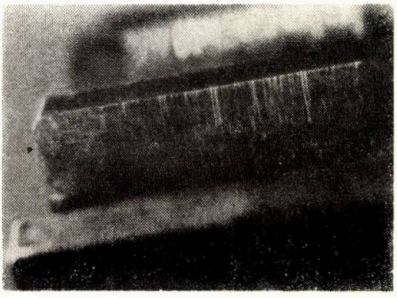
Les piqûres pitting apparaissent après le dépassement d'un certain nombre de révolutions compris entre 2.10^6 ... 7.10^6. Leur apparition est d'autant plus tardive que le module est plus petit, respectivement pour un diamètre donné le nombre des dents est plus grand. La surface occu-



a

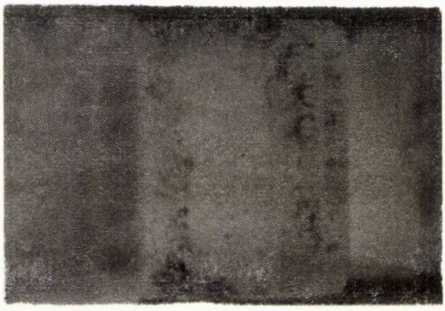
b

c

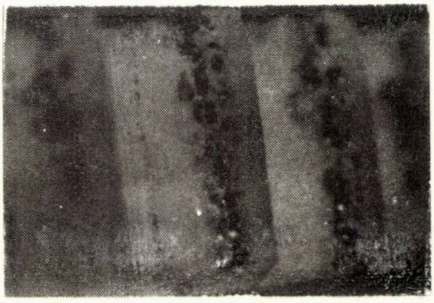


d

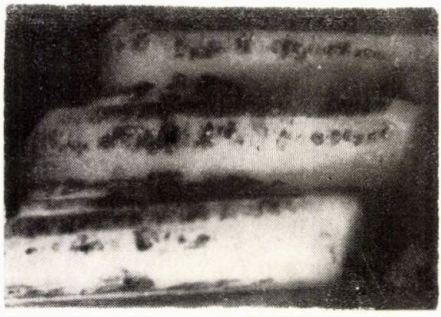
Fig. 13 — Égratignures caractéristiques d'usure initiale sur les flancs actifs des dents. *a* — roue *17/2*, $z = 80$, $\beta_d = 0°$; *b* — *11*, $z = 25$, $\beta_d = 0°$; *c* — roue métallique $z = 80$, $\beta_d = 0°$; *d* — roue métallique $z = 25$, $\beta_d = 0°$.



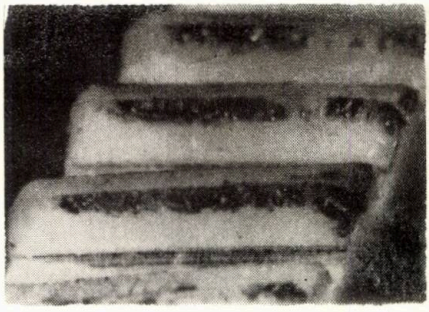
a



b



c



d

Fig. 17. — Les surfaces des flancs actifs détériorées par usure pitting.

a — roue *20/1*, $z = 25$, $\beta_d = 0°$; *b* — roue *32*, $z = 40$, $\beta_d = 0°$; *c* — roue *11*, $z = 43$, $\beta_d = 30°41'$; *d* — roue *29*, $z = 45$, $\beta_d = 25°50'30''$.

pée par ces piqûres sur le flanc actif s'accroît avec la durée de fonctionnement et la charge.

Les résultats des quelques essais orientatifs, des surfaces affectées par le processus de pitting ($u\%$), sont montrés dans le tableau 2.

Tableau 2

Les résultats des essais d'usure des roues à denture droite, $m = 2$, $z = 40$

Roue	N rotations	u %	Observations
5	18,588.10^6	67,8	
23	2,940.10^6	2,5	avant la rupture de la dent par fatigue
23	3,840.10^6	4,3	
23	8,610.10^6	46,5	après le rupture par fatigue

En ce qui concerne ce phénomene spécifique de pitting, l'analyse des maximums des tensions de contact pour les roues essayées (en utilisant la méthodique exposée en [6], [10]) montre que les tensions limite établies par Hachmann n'ont pas été atteintes chez nous, pour aucune des zones mentionnées, dans le cas d'un engrènement théorique (fig. 16), même pour les roues les plus sollicitées de ce point de vue ($z = 25$, $m = 4$).

Le dépassement des tensions limite dans la zone du pôle serait donc possible pour des durabilités aux environs de 2.10^7 rotations (fig. 16). Les phénomènes d'usure pitting ont pourtant apparu dans les zones mentionnées avant l'atteinte de ces durabilités.

Dans ces conditions, le phénomène pourrait s'expliquer toujours par le contact sur les dos (crêtes) à l'entrée et à la sortie de l'engrènement.

On a démontré ci haut, que immédiatement après la mise en état de fonctionnement, par l'usure initiale spécifique, se produit un enlèvement de matériau avec la modification du profil des flancs, l'arrondissement des crêtes, qui, enfin, permet la réformation de la pellicule de lubrifiant.

L'arrondissement des crêtes peut être satisfaisant par rapport à la réformation de la pellicule de lubrifiant, mais il peut rester insuffisant par rapport aux tensions maximum de contact, qui peuvent garder encore des valeurs assez élevées, même pour des charges qui représentent quelques fractions de la charge totale F_t.

Le dépassement des tensions limites de fatigue de contact, dû au contact sur les crêtes insuffisamment arrondies, en présence de la pellicule de lubrifiant, conduit à l'apparition du phènomene de pitting, des piqûres

qui se propagent sur la surface et en épaisseur assez visiblement ; l'huile pénètre dans ces minces fissures du flanc, en accélérant la détérioration et en rendant le phénomène visible (fig. 17).

En tout cas, l'appréciation des phénomènes d'usure pitting, pour les zones d'entrée ou de sortie de l'engrènement, en utilisant l'équation classique pour le calcul des tensions de contact dans la zone du pôle, apparaît comme erronée.

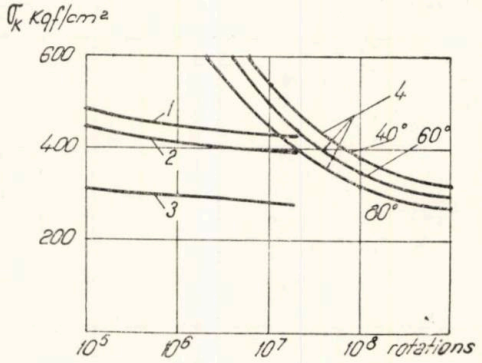


Fig. 16 — Les tensions maximums de contact calculées d'après les indications de K u d r i a v t s e v [10] et H a c h m a n n [6]. *1* — tensions maximums calculées dans la zone du pôle de l'engrènement pour les roues essayées avec $z = 25$, $m = 4$, pour une répartition théorique de charge ; *2* — tensions maximums calculées pour la zone de tête correspondante à l'entrée dans l'engrènement (S_2) ; *3* — tensions maximums calculées dans la zone de base correspondante à la sortie de l'engrènement (S_1) ; *4* — tensions maximums limite pour $t = 40^0$, 60^0, 80^0 C d'après Hachmann [6].

Il reste donc à expliquer, par des essais de longue durée, orientés spécialement dans ce but, le problème de l'apparition des ces deux types d'usure, leur succession et aussi le méchanisme de formation des piqûres de pitting dans les dents en polyamide.

5. Les déformations plastiques rémanentes

L'analyse des profils des dents avant et après leur fonctionnement, montre, en particulier pour les flancs passifs qui n'ont pas été affectés par des phénomènes d'usure, des déplacements des profils.

Ces déplacements sont plus grands vers la tête de la dent, disparaissent à la base et correspondent donc à des déformations de flexion, rémanentes, des dents, sous l'action des forces d'engrènement.

Les déformations plastiques sont possibles à cause des propriétés spécifiques des polyamides. Il est évident que ces déformations plastiques qui s'accroîssent progréssivement, apparaîssent aussi sur les flancs actifs. Mais, sur les flancs actifs, interviennent, à côté des phénomènes d'usure initiale, des déformations plastiques locales, surtout dans les zones d'entrée et de sortie de l'engrènement caracterisées par des tensions et des températures de contact élevées.

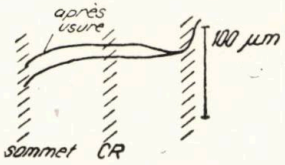


Fig. 18 — Modification du profil du flanc passif par suite à des déformations rémanentes : roue *17/2*, $z = 80$, $\beta_d = 0°$.

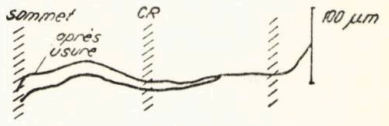


Fig. 19 — Modification du profil du flanc passif par suite à des déformations rémanentes : roue *8*, $z=50$, $\beta_d = 0°$.

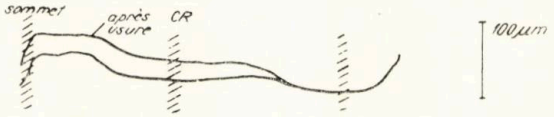


Fig. 20 — Modification du profil du flanc passif par suite à des deformations rémanentes : roue *5*, $z = 40$, $\beta_d = 0°$.

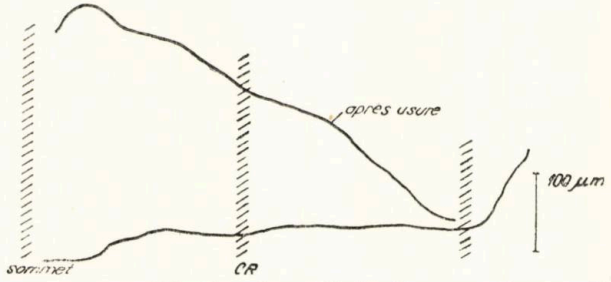


Fig. 21 — Modification du profil du flanc passif par suite à des déformations rémanentes : roue *20/1*, $z = 25$, $\beta_d=0°$.

Il y a aussi la possibilité que les proéminences constatées sur le profil des dents (fig. 7) près du cercle primitif puissent être le résultat de certaines compressions locales du matériau, dans le sens des vitesses relatives de glissement.

6. Conclusions

Comme résultat des recherches expérimentales éffectuées, on a présenté ci-dessus quelques phénomènes de détérioration constatés sur les roues essayées. Un exposé sur les causes qui peuvent provoquer ces phénomènes et la description des formes de manifestation observées permettent d'en tirer des conclusions sur leur importance par rapport au fonctionnement des engrenages étudiés.

La rupture des dents par fatigue de flexion apparaît donc comme le phénomène le plus grave ; les phénomènes d'usure spécifique ou de pitting sont considérés comme secondaires. Ces derniers phénomènes sont beaucoup influencés dans leur apparition et évolution, par les particularités de l'engrènement des roues en polyamide [4], matériau avec une considérable déformabilité.

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire d'Eléments de Machines
et de Mécanismes

BIBLIOGRAPHIE

1. Белый В., и. с., *Зубчатые передачи из пластмасс.* Изд., „Наука и техника", Минск, 1965.
2. Cornelius E. A., Remshardt F., *Untersuchungen an ölgeschmierten Zahnrädern aus thermo-plastischen Kunststoffen.* Konstruktion, 1965, *11.*
3. Gafiţanu M., *Contribuţii la studiul influenţei numărului de dinţi asupra capacităţii portante a angrenajelor cu roţi dinţate din poliamide.* Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică jubiliară a Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" din Bucureşti, 1—3 noiembrie 1968.
4. Gafiţanu M., *Contributions à l'étude de la capacité portante des engrenages cylindriques en polyamide sur acier.* (I) *Contributions à l'étude de l'engrènement des roues dentées cylindriques polyamide-acier avec denture droite.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, s. IV.
5. Gafiţanu M., *Contributions a l'étude de la capacité portante des engrenages cylindriques en polyamide sur acier.* (II) *Considérations sur l'influence de l'inclinaison de la denture sur le taux de charge de flexion des engrenages aux roues dentées en polyamide-acier.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, s. IV.
6. Hall K. W., Alvord H. H., *Zytel Spur Gears.* Mechanical Engineering, May 1959.
7. Hachmann H., Strickle E., *Polyamide als Zahnrädwerkstoffe.* Konstruktion, 1966, *3.*
8. Höschl C., Marek V., *Rázovápevnost zubů ozubených kol s vetsim modulem.* Zásady novodobé konstruce strojií, N—CSAV, Praha, 1959.
9. Housz A. I., *Scuffing as a Factor in the Design of the Nylon Gears.* Wear, 1967, *2.*
10. Куарияващев В. Н., *Зубатые передачи.* Машгиз, М., 1958.

CONTRIBUŢIUNI LA STUDIUL CAPACITĂŢII PORTANTE A ANGRENAJELOR CILINDRICE DIN POLIAMIDĂ PE OŢEL

Nota III.

Consideraţii asupra unor fenomene de deteriorare la angrenajele din poliamidă pe oţel

(Rezumat)

În continuarea unor cercetări anterioare [3],...[5], se prezintă cîteva aspecte ale evoluţiei şi formelor de manifestare ale deteriorărilor constatate la angrenajele încercate : rupere prin oboseală, uzură specifică, pitting, deformaţii plastice. Sînt scoase în evidenţă unele particularităţi ale acestor fenomene, determinate de proprietăţile specifice ale poliamidei şi în primul rînd de deformabilitatea ei ridicată.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 553.623 : 621.744

STUDII ASUPRA UNOR NISIPURI DIN MOLDOVA CU PRIVIRE LA POSIBILITATEA FOLOSIRII LOR ÎN AMESTECURILE DE FORMARE

DE

GH. AILINCĂI, I. HOPULELE, I. MĂLUREANU şi GH. BÎGU

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Consideraţiuni generale

Lucrarea expune rezultatele studiului întreprins asupra materialelor folosibile pentru amestecuri de formare în turnătorii aflate în diverse depozite din Moldova, materiale geologic determinate.

În acest scop s-au cercetat nisipurile din depozitele Miorcani-Hudeşti şi Buda (Dolhasca) din judeţul Botoşani, Bîrnova, Vama cu tablă (Hîrlău), Poeni-Repedea şi Gorbani (Huşi) din judeţul Iaşi.

1. La Miorcani există două depozite (Miorcani şi Hudeşti) care conţin trei varietăţi de nisip: alb, alb-galben şi galben [1]. Deşi nisipul de *Miorcani* descoperit în 1950 (15 milioane tone rezerve) este recomandat pentru sticlă fină, prin descoperirea celui de al doilea depozit (Hudeşti) cu rezerve foarte mari (cca 700 milioane tone, grosimea stratului 2 ... 17 m), se poate pune şi problema folosirii acestor nisipuri în turnătorii.

Nisipurile din aceste depozite sînt bogat silicioase. Variaţia tentei de culoare a nisipurilor din diversele puncte ale zăcămîntului se datoreşte depunerii unei pelicule fine de argilă pe suprafaţa granulelor silicioase, care se îndepărtează cu uşurinţă prin spălare. La microscop nu s-au putut decela diferenţe vizibile între cele trei categorii de nisip.

Toate nisipurile sînt constituite din granule de cuarţ cu diametrul de 0,63 ... 0,06 mm, cu un contur în genere rotunjit, rezultat evident al unui proces de rulare; numai rareori se găsesc granule nerotunjite sau care să prezinte fenomene de coroziune iniţială.

Granulele de cuarţ apar în general clare, în majoritate cu extincţie netă; numai un număr redus prezintă extincţie onduloasă.

Din analizele efectuate pe probe de nisip recoltate în anii 1950, 1951, 1956, în timpul procesului de exploatare şi al lucrărilor de forare, deşi s-au înregistrat oarecare variaţii ale compoziţiei chimice atît între calităţi cît şi între probele recoltate în timp, a rezultat însă că nisipul de Miorcani are un bogat conţinut în SiO_2, ajungînd prin spălare la unele probe chiar la 99,69% Si. În aceleaşi condiţii Fe_2O_3 intervine în proporţie redusă (0,09%), Al_2O_3 apare de asemenea în cantităţi foarte mici; s-au mai găsit 0,09 ... 0,60 % CaO şi pînă la 0,21% Mg.

2. Nisipul de *Hudeşti* are o compoziţie chimică apropiată de cea a nisipului de Miorcani, prezentînd în medie 98,70% SiO_2, 0,05% Fe_2O_3, 0,92 ... 1,54 CaO şi 0,20 ... 0,24% MgO.

3. Depozitul *Bîrnova* (Cariera Bîrnova H 35) [3] prezintă un nisip de culoare albă, în straturi de grosimi diferite care ajung pînă la 60 m. Probele de nisip nespălate prezintă 85,66 ... 86,96 % SiO_2, 0,46% Fe_2O_3, 2,8 ... 3,53% Al_2O_3, 2,25 ... 2,40% CaO, şi 0,73 MgO. Prin spălare nu s-a obţinut o creştere remarcabilă a conţinutului de bioxid de siliciu.

4. Nisipul din depozitul de la *Buda* [2] prezintă la suprafaţă un strat de nisip alb (1 ... 2 m grosime), sub care urmează un strat de nisip argilos-feruginos (10 m grosime). Nisipul alb este format din granule de cuarţ echigranulare avînd compoziţia chimică 92,72% Si, 0,35 ... 0,45% Fe_2O_3, 2,65% Al_2O_3, 1,8% CaO şi 1,8% MgO. Compoziţia granulometrică de bază 0,30 ... 0,06.

Depozitul prezintă o rezervă de cca 1 milion tone nisip alb şi 10 milioane nisip argilor-feruginos şi are avantajul că este apropiat de staţia C.F.R.

5. Nisipul din cariera denumită *Vama cu tablă* are aspect alb-galben, fiind extrem de fin. Nu s-a dispus de niciun fel de date privind compoziţia, rezerva existentă şi nici adîncimea straturilor.

6. Nisipul din depozitul *Poieni*—Repedea este de culoare galbenă şi foarte fin. De asemenea nu au fost cunoscute date privind compoziţia, volumul de material existent şi adîncimea straturilor.

7. Cariera de la *Gorbani* pune la dispoziţie un nisip de culoare albă şi foarte fin [4]. Depozitul se întinde şi în zona Gura Bohotinului, aflată în apropiere şi are avantajul că este în apropiere de şosea. Lipsesc datele privind compoziţia şi rezerva existentă.

Lucrarea dezvoltă studiul numai pentru nisipurile din depozitele Miorcani, Hudeşti, Bîrnova şi Buda, pentru care s-a dispus de date mineralogice şi chimice mai complete şi pentru care se cunosc şi rezervele existente.

2. Examene de laborator

Pentru ca un nisip natural sau un amestec preparat prin amestecarea sa cu diferiţi lianţi sau adaosuri speciale să corespundă întrebuinţării în turnătorie, trebuie să posede anumite proprietăţi fizico-chimice şi mecanice, cum sînt: refractaritatea, permeabilitatea, plasticitatea, durabilitatea, aderenţa la metal, etc; de aceste proprietăţi depinde în ultimă instanţă,

buna comportare a amestecului de formare atît în timpul turnării cît şi în timpul răcirii pieselor din formă.

La rîndul lor, aceste proprietăţi sînt influenţate de caracteristicile componentelor amestecurilor de formare, a dozării acestora, a gradului de umiditate şi de îndesare, de forma şi mărimea granulelor de nisip, de aspectul faţetelor, procentul de componentă levigabilă, compoziţia chimică, etc.

O parte din aceste proprietăţi se precizează direct pe materialul ce va forma baza amestecului, iar o altă parte se determină pe amestecurile de formare realizate cu aceste materiale, înainte de turnare şi după ce au venit în contact cu metalul lichid (după turnare).

Studiul de faţă cuprinde numai prima fază, determinarea caracteristicilor şi proprietăţile materialelor de bază proaspete.

Lucrările s-au efectuat în conformitate cu normele STAS 1934—64 şi 5609—66, referitoare la metodele de încercare şi analiză ale nisipurilor de turnătorie şi amestecurilor de formare.

Ca aparatură de încercare şi analiză s-a folosit trusa de aparate pentru analiza pămînturilor de turnătorie, produsă de firma AVK-Budapesta.

2.1. Caracteristicile fizico-chimice ale nisipurilor livrate în stare naturală

a) *Compoziţia chimică şi mineralogică.* De această compoziţie depind în mare măsură proprietăţile amestecurilor de formare şi în special rezistenţa la temperatură (refractaritatea) şi durabilitatea. Rezultatele analizelor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziţia chimică şi mineralogică

Nr. crt.	Depozitul	Conţinutul, %					
		părţi levigabile	SiO_2 minim	CaO + MgO maxim	Fe_2O_3 maxim	$Na_2O + K_2O$	Sulf sub formă de sulfuri
1	Miorcani alb	1,85	98,93	0,48	0,06	—	—
2	Miorcani alb-galben	9,40	97,65	0,74	0,09	—	—
3	Bîrnova	35,50	86,28	3,17	0,46	—	—
4	Buda	23,80	92,72	3,60	0,35	—	—

De asemenea s-a mai determinat pH-ul acestor nisipuri, precum şi temperatura de început de sinterizare (tabelul 2).

b) *Compoziţia granulometrică.* Determinarea compoziţiei granulometrice s-a făcut din restul cantităţilor din proba de 20 g după îndepărtarea componentei levigabile. Cantitativ şi în procente, s-au obţinut datele

Tabelul 2

pH-ul și temperatura de început de sinterizare

Nr. crt.	Depozitul	pH-ul	Temperatura de început de sinterizare, °C
1	Miorcani alb	4,5 ... 5	1 260
2	Miorcani alb-galben	6,0 ... 6,5	1 260
3	Bîrnova	5,0	1 250
4	Buda	—	1 250

Tabelul 3

Compoziția granulometrică

Nr. crt.	Nr. sită	Depozitul							
		Miorcani alb		Miorcani alb-galben		Bîrnova		Buda	
		g	%	g	%	g	%	g	%
1	1,4	0	0	0,03	0,16	0	0	0	0
2	1,0	0	0	0,08	0,44	0	0	0	0
3	0,63	0,40	2,04	1,02	5,63	0,01	0,07	0,02	0,13
4	0,32	10,78	55,00	10,12	55,85	1,76	13,69	0,37	2,43
5	0,20	5,08	25,84	5,23	28,87	2,69	20,90	6,56	42,65
6	0,10	2,34	11,90	1,37	7,57	7,38	57,19	6,57	43,11
7	0,06	0,65	3,30	0,15	0,82	0,84	6,40	0,94	6,16
8	tavă	0,38	1,92	0,12	0,66	0,22	1,75	0,84	5,52

Tabelul 4

Granulația medie

Nr. crt.	Depozitul	Granulația medie	Grad de uniformitate %
1	Miorcani alb	0,215	51
2	Miorcani alb-galben	0,225	57
3	Bîrnova	0,088	62
4	Buda	0,094	54

cuprinse în tabelul 3, cu care s-a construit curba granulometrică (avînd în ordonată procentele diverselor fracții rămase pe sită, iar în abscisă, la scară logaritmică, mărimea ochiurilor sitei, în mm), din fig. 1.

c) *Granulaţia medie şi gradul de uniformitate.* Folosind curbele logaritmice de granulaţie, s-a determinat mărimea de sită prin care ar trece 50% din proba studiată. Ducînd liniile de ordine corespunzătoare, atît pentru M 50 cît şi pentru 2/3 M 50 şi respectiv 4/3 M 50 (necesare pentru calcularea gradului de uniformitate), s-au obţinut rezultatele indicate în tabelul 4.

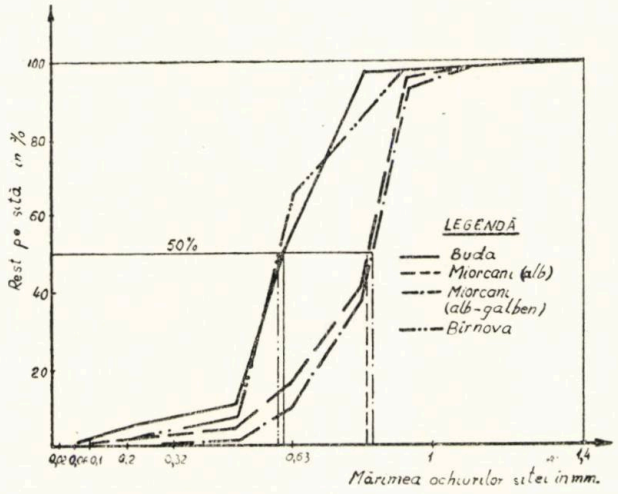


Fig. 1 — Curbele granulometrice ale nisipurilor studiate.

Pentru a întregi datele privind granulometreia, s-a calculat şi indicele de fineţe, adică numărul de ochiuri pe inch (ţol) prin care ar trece tot nisipul dacă ar fi monogranular (STAS 1934—64), date prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Gradul de uniformitate

Nr. crt.	Depozitul	Indicele de fineţe ochi/inch
1	Miorcani alb	59,3
2	Miorcani alb-galben	49,86
3	Bîrnova	90,95
4	Buda	70,64

d) *Tipul şi aspectul faţetelor granulelor de nisip.* După cum se poate deduce foarte uşor şi din figurile prezentate, granulele nisipurilor studiate prezintă următoarele particularităţi.

La nisipul *Miorcani alb*, majoritatea granulelor și în special fracția de bază 0,32/0,10, au forma rotunjită, ceea ce corespunde din punct de vedere al tehnologiei formării, atît la condiția de permeabilitate, cît și la cea de rezistență mecanică. Fețele sînt puțin rugoase, granulele putînd fi încadrate în categoria *b* 2, STAS 1934—64 (fig. 2).

În cazul nisipului *Miorcani alb-galben*, granulele sînt de asemenea de tipul rotunjit, cu fețe rugoase, în special la fracția de bază 0,32/0,10, putînd fi încadrate și ele în categoria *b* 2 (fig. 3).

Depozitul *Bîrnova* prezintă nisip cu granule rotunjite, cu fețe rugoase, care formează în același timp și fracția de bază 0,32/0,10; se încadrează de asemenea în categoria *b* 2 (fig. 4).

Nisipul din depozitul *Buda*, la fracția de bază 0,20/0,06, prezintă granule rotunjite, cu fețe rugoase. La ultima sită granulele au un aspect colțuros, însă sînt în cantitate infimă. În ansamblu, și acest nisip se încadrează în categoria *b* 2 (fig. 5).

Simbolizarea în conformitate cu STAS 5609—66, pentru cele patru tipuri de nisip studiate, este prezentată în tabelul 6.

Tabelul 6

Simbolizarea nisipurilor

Nr. crt.	Depozitul	Simbolizare conform STAS 5609—66
1	Miorcani alb	N 10 (M 50) 0,215 (GU) 51 *b*2
2	Miorcani alb-galben	N 10 (M 50) 0,225 (GU) 57 *b*2
3	Bîrnova	N 30 (M 50) 0,088 (GU) 62 *b*2
4	Buda	N 30 (M 50) 0,094 (GU) 54 *b*2

Tabelul 7

Caracteristicile tehnologice și mecanice

Nr. crt.	Depozitul	Permeabilitatea cm/min		Tipul încercării (valori medii)			
				compresie		forfecare	
		umed	uscat	umed kgf/cm²	uscat kgf/cm²	umed kgf/cm²	uscat kgf/cm²
1	Miorcani alb	270	304	396,6	2,30	—	305
2	Miorcani alb-galben	192	212	733,3	2,83	—	273,3
3	Bîrnova	95	105	233,3	1,50	—	263,3
4	Buda	72	95	111,6	2,13	—	498,3

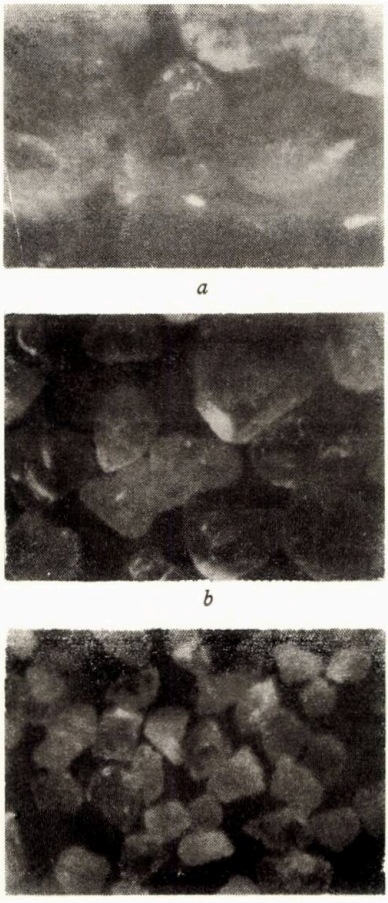


Fig. 2 — Forma granulelor nisipului alb de Miorcani. Fracțiunile : *a* — 0,32 ; *b* — 0,20 ; *c* — 0,10.

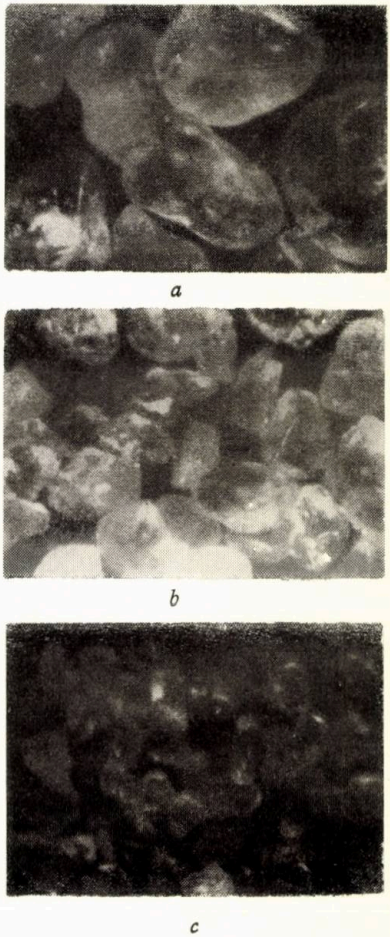
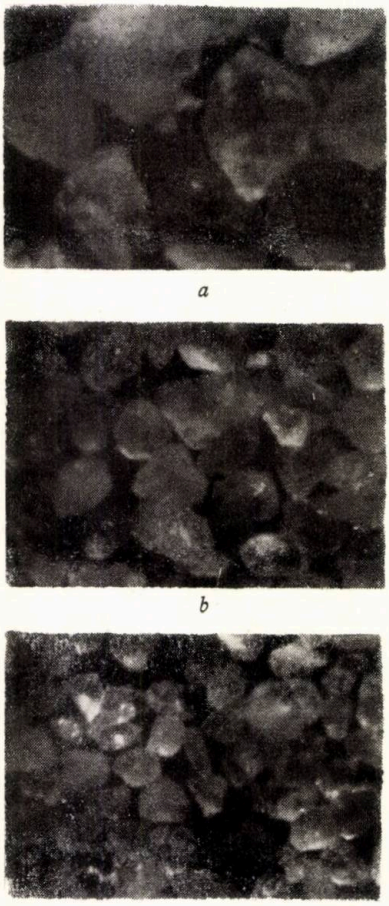


Fig. 3 — Forma granulelor nisipului alb-galben de Miorcani. Fracțiunile : *a* — 0,32 ; *b* — 0,20 ; *c* — 0,10.

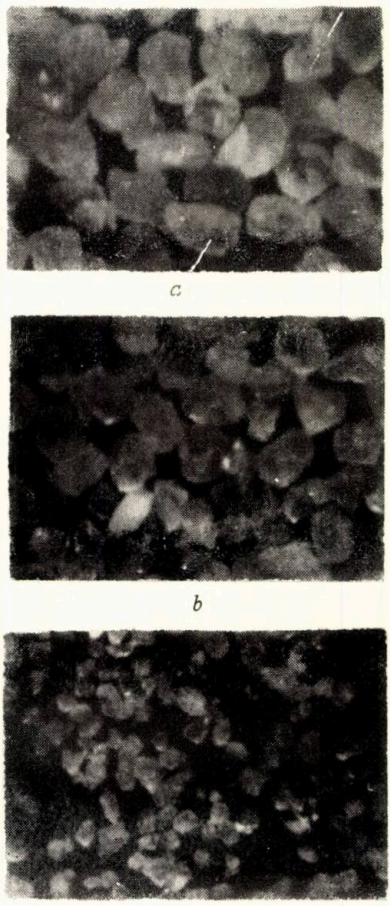


a

b

c

Fig. 4 — Forma granulelor nisipului de Birnova. Fracțiunile: *a* — 0,32; *b* — 0,20; *c* — 0,10.



a

b

c

Fig. 5 — Forma granulelor nisipului de Buda. Fracțiunile: *a* — 0,20; *b* — 0,10; *c* — 0,06.

2.2. Caracteristicile mecanice şi tehnologice

Aceste caracteristici garantează utilizarea nisipurilor ca materiale de formare. Pentru determinarea lor s-au preparat în laborator amestecuri conform STAS 3624—62, folosindu-se ca liant bentonita calcică, cu cifra bentonitică sau indicele coloidal egal cu 40,77%.

Încercările sau efectuat cu amestecuri cu 5% bentonită şi 3,5% umiditate, valori menţinute constante pentru toate nisipurile studiate, pentru a dispune astfel de un criteriu de comparaţie. Rezultatele obţinute (tabelul 7) pune în evidenţă calităţi diferite ale nisipurilor studiate, ceea ce indică faptul că ale pot fi folosite la turnarea unor metale de naturi diferite.

3. Analizarea posibilităţilor de utilizare

Pentru a investiga posibilităţile de folosire a acestor nisipuri, este necesară compararea caracteristicilor indicate de literatură [5] pentru turnarea fontelor, oţelurilor şi aliajelor de metale neferoase şi caracteristicile respective prezentate de materialele analizate. Aceste date sînt sintetizate în tabelul 8 pentru forme crude şi în tabelul 9 pentru forme uscate; din analizarea lor rezultă că:

Tabelul 8

Compararea proprietăţilor indicate de literatură cu cele ale nisipurilor studiate, funcţie de metalul de turnare, pentru forme crude

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii	Valori				
		Recomandate în literatură	Pentru nisipurile			
			Miorcani alb	Miorcani alb-galben	Bîrnova	Buda
1	Granulaţia	fontă 0,63/0,2 oţel 0,32/0,1 neferoase 0,2/0,06	0,32 / 0,10	0,32 / 0,10	0,32 / 0,10	0,20 / 0,06
2	Componenta levigabilă %	fontă 8 ... 12 oţel 10 ... 12 neferoase 8 ... 12	1,85	9,4	35,5	23,8
3	Permeabilitatea	fontă minim 50 oţel minim 100 neferoase minim 30	270	192	95	72
4	Rezistenţa la compresiune kgf/cm²	fontă 0,3 ... 0,5 oţel 0,3 ... 0,5 neferoase 0,3 ... 0,5	0,4	0,73	0,33	0,31
5	Umiditatea %	fontă 4 ... 5 oţel 4 ... 5 neferoase 4 ... 5	3,5	3,5	3,5	3,5

Tabelul 9

Compararea proprietăţilor indicate de literatură cu cele ale nisipurilor studiate, funcţie de metalul de turnare, pentru forme uscate

Nr. crt.	Denumirea caracteristicii	Valori				
		Recomandate de literatură		Pentru nisipurile		
				Miorcani alb	Miorcani alb-galben	Bîrnova	Buda
1	Granulaţia	fontă	0,60/0,2	0,32 / 0,10	0,32 / 0,10	0,32 / 0,10	0,20 / 0,06
		oţel	0,30/0,1				
		neferoase	0,2/0,06				
2	Componentă levigabilă %	fontă	15...20	1,85	9,4	35,5	23,8
		oţel	12...15				
		neferoase	10...15				
3	Permeabiltatea	fontă	minim 80	304	212	105	95
		oţel	minim 70				
		neferoase	minim 30				
4	Rezistenţa la compresiune kgf/cm²	fontă	0,55...0,75	2,3	2,8	1,5	2,13
		oţel	0,4 ...0,55				
		neferoase	0,3 ...0,6				
5	Umiditatea %	fontă	5...7	3,5	3,5	3,5	3,5
		oţel	5...7				
		neferoase	5...7				

1. Nisipul de Miorcani alb poate fi întrebuinţat pentru turnarea fontelor atît în forme crude cît şi în forme uscate, prin adaos de argilă; celelate caracteristici sînt superioare celor minime cerute în standarde. În aceleaşi condiţii, el se poate folosi şi pentru turnarea oţelului.

2. Nisipul de Miorcani alb-gaben poate fi folosit la turnarea fontelor în forme crude, precum şi la turnarea oţelului în forme crude prin adaos de argilă, avînd componenta levigabilă mai scăzută. El poate fi folosit şi la forme uscate, atît pentru fontă cît şi pentru oţeluri, dar utilizînd adaos de argilă pentru a îmbunătăţi componenta levigabilă.

3. Nisipul de Bîrnova se poate întrebuinţa pentru turnarea în forme crude şi forme uscate, atît pentru fonte cît mai ales pentru oţeluri; nisipul trebuie folosit spălat pentru a se înlătura surplusul de componentă levigabilă.

4. Nisipul de Buda poate fi folosit numai pentru turnarea aliajelor din metale neferoase în forme uscate; el poate fi admis şi pentru turnarea în forme crude, dar în acest caz rezistenţa la compresie este la limita inferioară.

4. Concluzii

Studiul, în condiţii de laborator, arată că este posibilă folosirea materialelor luate în studiu la obţinerea amestecurilor pentru forme, aplicîndu-se,

de la caz la caz, tehnologia adecvată de elaborare cu spălare sau adăugire de componentă levigabilă, funcţie şi de metalul ce se toarnă.

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologia metalelor

BIBLIOGRAFIE

1. Chelărescu Al. ş.a., *Zăcămîntul de nisip alb de la Miorcani-Hudeşti, sursă de materie primă pentru sticla fină.* St. şi cerc. şt., Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, Fizică şi şt. tehn., 1961, **XII**, *1*, pp. 67—77.
2. Bîgu Gh., *Zăcămîntul de nisip de la Buda, comuna Dolhasca, raionul Fălticeni* (manuscris).
3. David M., *Cercetări geologice în Podişul Moldovenesc.* Anuarul Institutului Geologic al României, Vol. **IX**, 1915—1920.
4. Păunel El. ş.a., *Materiale locale de construcţie de la Gorbani şi Gura Bohotin (raion Huşi).* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1964, **X** (**XIV**), *3—4*, pp. 401—408.
5. Ştefănescu Cl., *Materiale de formare pentru turnătorie.* Ed. tehn., Buc., 1954.
6. Vasilovschi I. V., Medvedev I., *Incercările tehnologice ale amestecurilor de formare.* Ed. tehn., Buc., 1954.
7. * * * *Nisipuri de turnătorie.* I.D.T., Buc., 1952.
8. * * * *Nisipuri de turnătorie şi amestecuri de formare.* STAS 1934—64.
9. * * * *Bentonita.* STAS, 2411—57.
10. * * * *Bentonită pentru turnătorie.* STAS, 3624—62.
11. * * * *Nisip normal pentru încercarea lianţilor folosiţi în turnătorii.* STAS 3625—65.

UNTERSUCHUNG EINIGER SANDE IN DER MOLDAU BETREFFEND DER ANWENDUNGSMÖGLICHKEIT DIESER IN DEN FORMUNGSGEMISCHEN

(Zusammenfassung)

Man untersucht einige Steinbruchsande in der geographischen Gegend Moldau (die Lager von Miorcani-Hudeşti, Birnova, Buda) zwecks Bestimmung der Kompatibilität ihrer Verwendung bei der Herstellung der für die Erzeugung von Gussformen notwendigen Gemische.

Man stellt fest, dass diese Werkstoffe bei der Herstellung von Formen für das Giessen des Stahls, das Roheisens oder der Metalle und der nichteisenhaltigen Legierungen verwendet werden können.

Die Untersuchung umfasst die Bestimmung nur derjenigen Eigenschaften, die unter Laborbedingungen bestimmt werden können; sie erhält nicht die Verhaltensversuche in Berührung mit flüssigem Metall.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D. K. 621.9.01

DER EINFLUSS DER VERÄNDERUNG DER STATISCHEN STARRHEIT AUF DIE DYNAMISCHE STABILITÄT DES ZERSPANNUNGSVORGANGES

VON

SERGIU T. CHIRIACESCU

1. Sowohl die Oberflächengüte als auch die Formabweichungen der bearbeiteten Fläche werden unmittelbar durch die Parameter der Vibrationen des Systems Werkzeug—Werkstück bedingt. Theorien der englischen [7], tschechoslowakischen [3], deutschen, russischen u.a. Schulen ermöglichen das Kennen dieser Parameter für einen bestimmten Augenblick der Vorschubbewegung (x = Konst.) mit einer praktisch genügenden genauigkeit.

Die Praxis zeigt, dass besonders die Amplitude der Vibrationen während der Vorschubbewegung wesentlich schwankt, wodurch die Bearbeitung in manchen Fällen unmöglich wird. Als wahrscheinliche Ursache wird das Schroanken der statischen Starrheit des technologischen Systems Werkzeugmaschine.

Vorrichtung—Werkstück—Werkzeug [6] u.s.w. angesehen. Deshalb wird versucht, diese Vorgänge für einen repräsentativen Fall, das Drehen dünner Achsen, zu klären.

2. Im Falle der Bearbeitung auf einer bestimmten Werkzeugmaschine wird ein Werkstück als dünn betrachtet, wenn seine Verformungen unter der Wirkung der Zerspannungskraft, wesentlich grösser als die des technologischen Systems sind. Dies trifft beim Drehen von Achsen mit $l/d \gg 1$ mit starren Messern zu (Abb. 1).

Bei solchen Bearbeitungen kann man die Richtung der Vibrationen des Systems des Werkstücks als senkrecht auf die bearbeitete Fläche annehmen [6]. Dank der Starrheit des Systems des Werkzeuges können dessen Vibrationen vorerst vernachlässigt werden.

Z.B. für das Bearbeitungsschema aus Abb 1*b* hat die Gleichung der freien Schwingungen eines dem Werkstück gleichwertigen Systems folgende Form:

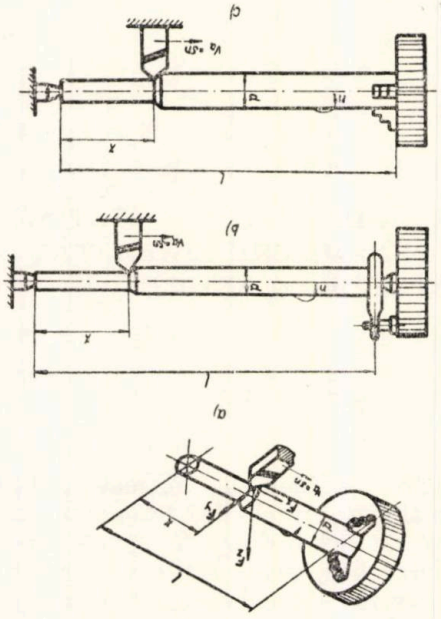


Abb. 1

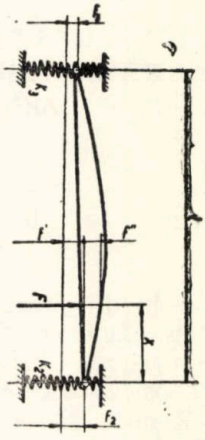


Abb. 2

$$m\ddot{y} + ky = \Delta F. \tag{1}$$

Auf Grund von Abb.2. wird die Starrheit k aus der Beziehung

$$\frac{1}{k} = \frac{(l-x)^2}{k_2 l^2} + \frac{x^2}{k_3 l^2} + \frac{x^2(l-x)^2}{3EIl} \tag{2}$$

berechnet, wobei EI die Biegungsstarrheit des Werkstückes ist.

Bezeichnet man mit k_1 die Starrheit des Systems des Werkzeuges, so wird mit Hilfe der Beziehung (2) der momentane Radius der bearbeiteten Fläche wie folgt berechnet

$$r = r_0 + \frac{C_1\left[\frac{(l-x)^2}{k_2 l^2} + \frac{x^2}{k_3 l^2} + \frac{x^2(l-x)^2}{3EIl} + \frac{1}{k_1}\right]}{\left\{1 + C_2\left[\frac{(l-x)^2}{k_2 l^2} + \frac{x^2}{k_3 l^2} + \frac{x^2(l-x)^2}{3EIl} + \frac{1}{k_1}\right]\right\}}, \tag{3}$$

wo r ist der Radius der bearbeiteten Fläche im Falle volkommen starrer Systeme, und C_1, C_2 sind Konstanten die von den Konkreten Zerspannungsbedingungen abhängen.

Die Gleichung (3) unterscheidet sich wesentlich von den aus der Fachliteratur [4] u.s.w. bekannten.

Die Veränderung der Zerspannungskraft, ΔF, hat zwei Komponenten: eine statische ΔF_s und eine dynamische ΔF_d. Nimmt man an dass ΔF_d nur durch langsame Verformungen des technologischen Systems verursacht wird, so ist

$$\Delta F_s = -\frac{C_1 C_2 \left[\frac{(l-x)^2}{k_2 l^2} + \frac{x^2}{k_3 l^2} + \frac{x^2(l-x)^2}{3EIl} + \frac{1}{k_1}\right]}{\left\{1 + C_2 \left[\frac{(l-x)^2}{k_2 l^2} + \frac{x^2}{k_3 l^2} + \frac{x^2(l-x)^2}{3EIl} + \frac{1}{k_1}\right]\right\}}. \tag{4}$$

Wird die Länge des augenblicklichen Vorschubs

$$x = sn\tau \tag{5}$$

berechnet, so erhält man durch Ordnen der Funktion (4):

$$\Delta F_s(\tau) \approx -(a\tau^2 + b\tau + c). \tag{6}$$

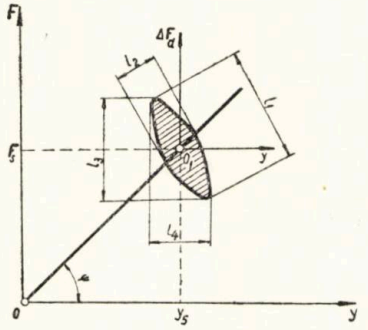


Abb. 3

Die Konstanten a, b und c hängen von den konkreten Bearbeitungsbedingungen ab. Vorausgesetzt, bei x = Konst. ist der Zerspannungsvorgang dynamisch stabil so ergibt sich auf Grund von Abb. 3. für eine Konstante Phasenverschiebung zwischen der Veränderung der Zerspannungskraft und der Veränderung von y [6]:

$$\Delta F_d \approx ey^2 \sin\varphi + fy\cos\varphi - g\cos\varphi. \tag{7}$$

Die Konstanten e, f und g können für gegebene Zerspannungsbedingungen bestimmt werden, und $\varphi = \arcsin(l_1 l_2 / l_3 l_4)$.

Der Punkt $O_1(F_s, y_s)$ aus Abb. 3 stellt die Position des statischen Gleichgewichts des Systems des Werkstückes dar.

Auf Grund der Beziehungen (6) und (7) erhält die Gleichung (1) folgende Form:

$$(8) \quad \ddot{y} + \omega_n^2 y = -\frac{1}{m}(-a\tau^2 - b\tau - c + ey^2\sin\varphi + fy\cos\varphi - g\sin\varphi) = -\frac{1}{m}f(y,\tau).$$

Hierbei ist:

$$(9) \quad \omega_n^2 = \frac{k}{m}.$$

Zwar schwankt k wesentlich laut (2), jedoch, wie viele experimentelle Arbeiten zeigen ([6] u.s.w.), verändert sich die Pulsation der Eigenschwingungen des Systems des Werkzeuges (ω_n) nur wenig während der Vorschubbewegung. Daher kann zur Lösung der Gleichung (8) die Annäherungsmethode von Krylow und Bogoliubow angewendet werden. Auf Grund dieser Methode ist die Existenzbedingung eines Grenzzyklus:

$$(10) \quad \omega_c\left(\frac{dA}{d\tau}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial A}\left(\omega_c\frac{dA}{d\tau}\right)_{A=A_c} > 0,$$

wo A_c ist die Amplitude, ω_c — Pulsation des Grenzzyklus und

$$(11) \quad \frac{dA}{d\tau} = \frac{1}{2\pi\omega_n}\int_0^{2\pi}\frac{1}{m}f(A\cos\theta,\tau)\sin\theta\, d\theta.$$

Aus den Beziehungen (10) und (11) geht die Existenzbedingung stabiler Zerspannungsbedingungen hervor:

$$(12) \quad a > 0.$$

3. Aus der Gleichung (6) geht hervor, dass diese Bedingung immer erfällt ist. Daher die Schlussfolgerung von grosser praktischer Bedeutung: Im Falle weitgehend stabiler Zerspannungsbedingungen (für x = Konst), können die langsamen Verformungen des technologischen Systems Werkzeugmaschine—Vorrichtung—Werkstück—Werkzeug die dynamische Stabilität der vibrierenden Systeme des Werkstückes und des Werkzeuges nicht stören.

Die Untersuchungsmethode für den Einfluss verschiedener langsamer Faktoren auf die dynamische Unstabilität der Bearbeitungsvorgänge ist sehr allgemein. Die Gleichung (7) wird auch im Falle langsam veränderlicher Zerspannungsgeschwindigkeit usw. in Betracht gezogen. Diese Gleichung ist auch für das sehr interessante Studium der Vorgänge an der Stabilitätsgrenze verwendbar. Hier ist die Abhängigkeit zwischen der

Veränderung der Zerspannungskraft und der relativen Verschiebung der Werkzeugschneide, im Gegensatz zur Auffassung, die der Theorie von Polacek — Tlusty [3] Zugrunde liegt, völlig unlinear.

Eingegangen am 13.IX.1969 *Technische Hochschule, Brashov*

LITERATURVERZEICHNISS

1. Chiriacescu S. T., *Influenţa asimetriei tăişurilor burghiului elicoidal asupra stabilităţii dinamice a procesului de aşchiere.* Mitteilung an der Jubiliären Wissenschaftlichen Tagung der Technische Hochschule, Brashov, am 6—7 Dezember 1968.
2. Chiriacescu S. T.. *Autovibraţii la strunjirea axelor zvelte.* Nationale Konferenz für Technische Mechanik, Bucarest, am 22—27 Iuni 1969.
3. Danek O., Polacek M., Spacek L., Tlusty J., *Selbsterregte Schwingungen an Werkzeugmaschinen.* VEB Verlag Technik, Berlin, 1962.
4. Колев К. С., *Точность обработки и режимы резаня.* Машгиз, М., 1962.
5. Mangeron D., *Mecanica vibraţiilor.* În vol. „Fundamentele Mecanicii" de Z. Gábos, D. Mangeron şi I. Stan, Ed. Acad. R.P.R., 1962.
6. Sokolovski A. P., *Precizia prelucrării mecanice şi căile pentru mărirea ei.* Ed. tehn., Buc., 1954 (trad. din l. rusă).
7. Tobias S. A., *Machine Tool Vibration.* London—Glasgow, 1965.

INFLUENŢA DEFORMAŢIEI STATICE A SISTEMULUI TEHNOLOGIC ASUPRA STABILITĂŢII DINAMICE A PROCESULUI DE PRELUCRARE PRIN AŞCHIERE

(Rezumat)

Plecîndu-se de la unele observaţii asupra strunjirii axelor zvelte, în lucrare se dovedeşte teoretic că deformaţia statică a sistemului tehnologic de prelucrare nu poate afecta stabilitatea dinamică a unui regim de aşchiere propriu-zis stabil. În acest scop a fost necesar a aplica sistemelor dinamice echivalente metoda aproximativă a lui Krîlov-Bogoliubov, în prealabil determinîndu-se expresia analitică a variaţiei statice a forţei de aşchiere şi expresia analitică a variaţiei dinamice a acesteia în condiţiile unui regim de aşchiere propriu-zis stabil.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 621.9.01

DETERMINAREA PARAMETRILOR FORŢEI PRINCIPALE DE AŞCHIERE ÎN PROCESUL DE STRUNJIRE LONGITUDINALĂ LA OŢELURILE ROMÂNEŞTI

Nota IX

GRUPA OŢEL DE TURNARE STAS 600—61

DE

I. CONDREA şi D. ZETU

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 5—7 februarie 1965

1. Scopul acestei note îl constituie prezentarea rezultatelor determinărilor experimentale ale exponenţilor x_p şi y_p şi ale constantei C_p din relaţia clasică :

$$P_z = C_p t^{x_p} s^{y_p}, \tag{1}$$

la oţelurile : OT 40, OT 40 A, OT 45, OT 45 A, OT 50, OT 50 A, OT 55, OT 55 A, OT 60 şi OT 60 A.

Duritatea oţelurilor, determinată în laborator, corespunde prescripţiilor STAS (tabelul 1).

2. Ca şi în lucrările precedente [1] ... [4], s-a folosit dinamometrul tip Levit cu amortizor hidraulic, relaţia de etalonare fiind

$$P_z = \frac{240\,d}{l + 30}\ (\text{kgf}),$$

unde l este lungimea cuţitului în consolă (mm) ; 30 — raza barei de torsiune (mm) ; d — numărul de diviziuni citite pe comparatorul dinamometrului ; 240 — constanta de etalonare a dinamometruuli.

Lucrările s-au efectuat pe un strung românesc, cu cuţit din oţel rapid RW 180, cu următoarea geometrie : $\alpha = 8°$, $\gamma = 25°$, $\varkappa = 45°$, $\varkappa' = 15°$, $\lambda = 0°$, fără răcire.

3. Prelucrarea datelor s-a făcut cu ajutorul reprezentării lor în coordonate dublu logaritmice, obținîndu-se două familii de drepte, respectiv pentru s = const și t = const (fig. 1 ... 10).

Tabelul 1

Oțel STAS 600-61	H_B kgf/mm²	x_p	y_p	C_p
OT 40	115	0,85	0,63	132
OT 40 A	113	0,87	0,64	126
OT 45	163	1,04	0,83	161
OT 45 A	162	1,00	0,76	165
OT 50	144	1,03	0,79	152
OT 50 A	141	0,92	0,67	141
OT 55	161	0,89	0,63	165
OT 55 A	159	0,87	0,68	175
OT 60	183	1,03	0,80	175
OT 60 A	168	0,92	0,81	190

Valorile medii ale exponenților reprezintă medii ale pantelor dreptelor din familiile de drepte respective. Constantele C_p reprezintă ordonatele dreptelor $t = 1$ corespunzătoare avansurilor $s = 1$. Rezultatele au fost trecute în tabelul 1.

Diagramele prezentate permit determinarea cu ușurință, pe de o parte a valorilor parametrilor, iar pe de alta, a influenței lor asupra procesului de așchiere.

Institutul politehnic, Iași,
Laboratorul de mașini unelte și scule

BIBLIOGRAFIE

1. Caşler Gh. şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1956, **II (VI)**, *3—4*, p. 313.
2. Caşler Gh., şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1958, **IV (VIII)**, *1—2*, p. 377.
3. Bauşic V. şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1958, **IV (VIII)**, *1—2*, p. 379.
4. Răileanu A. şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1962, **VIII (XII)**, *1—2*, p. 355.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DES FORCES DE COUPE CONCERNANT LES ACIERS ROUMAINS SOUMIS AU TOURNAGE LONGITUDINAL

Note IX

Aciers standardisés, STAS 600—61

(Résumé)

En utilisant le dynamomètre type G.A. Levit pour la détermination des paramètres x_p, y_p, et C_p, nécessaires au calcul de la force principale de coupe, donnée par l'éxpression (1), les auteurs établissent les valeurs de ces paramètres pour les aciers OT 40, OT 40 A, OT 45, OT 45 A, OT 50, OT 50 A, OT 55, OT 55 A, OT 60 et OT 60 A, STAS 600—61. Dans cette Note les résultats obtenus par voie expérimentale sont représentés sur un diagramme doublement logarithmique, par les fonctions $P_z = F_1(s)$ et $P_z = F_2(t)$. À l'aide d'un tel diagramme on peut facilement déterminer, d'une part les valeurs des paramètres et d'autre part, leur influence sur le processus de coupe.

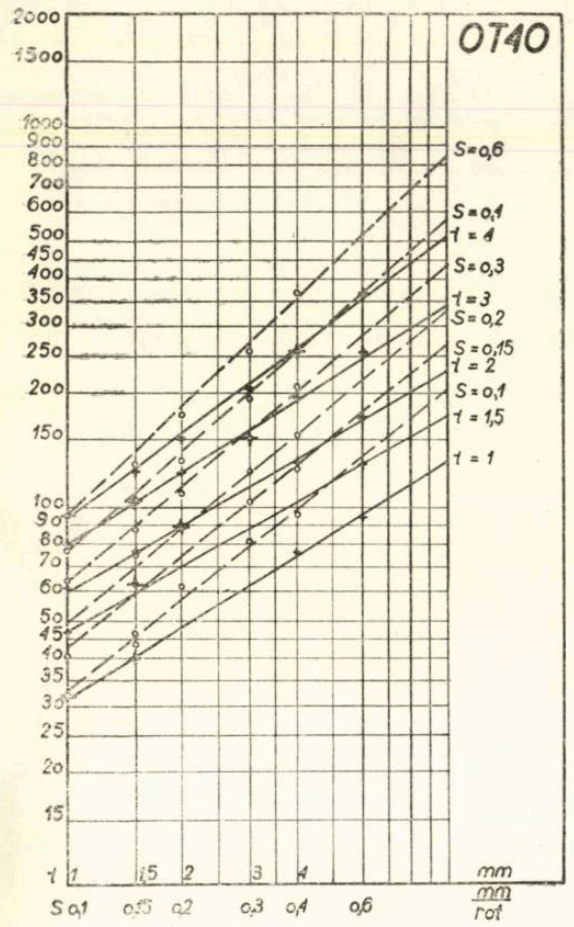


Fig. 1

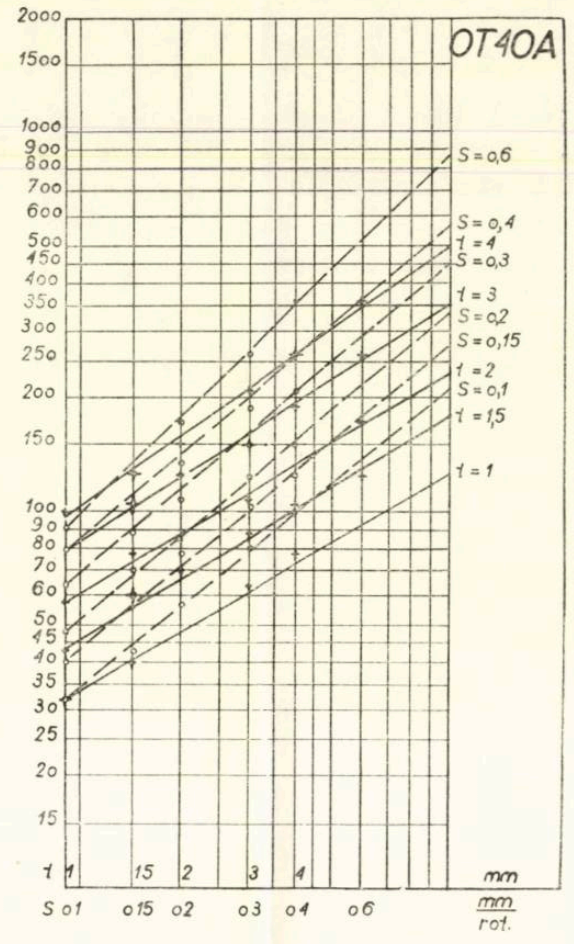


Fig. 2

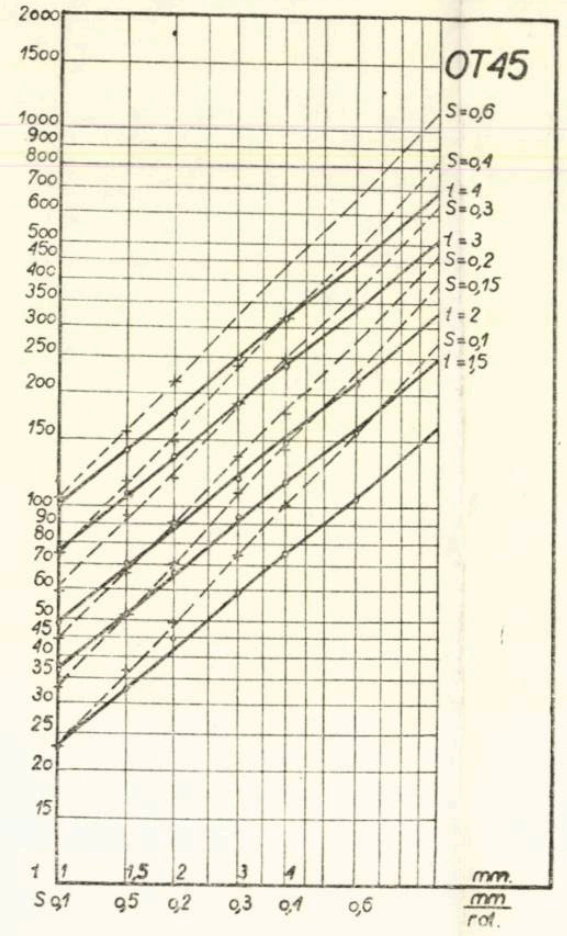


Fig. 3

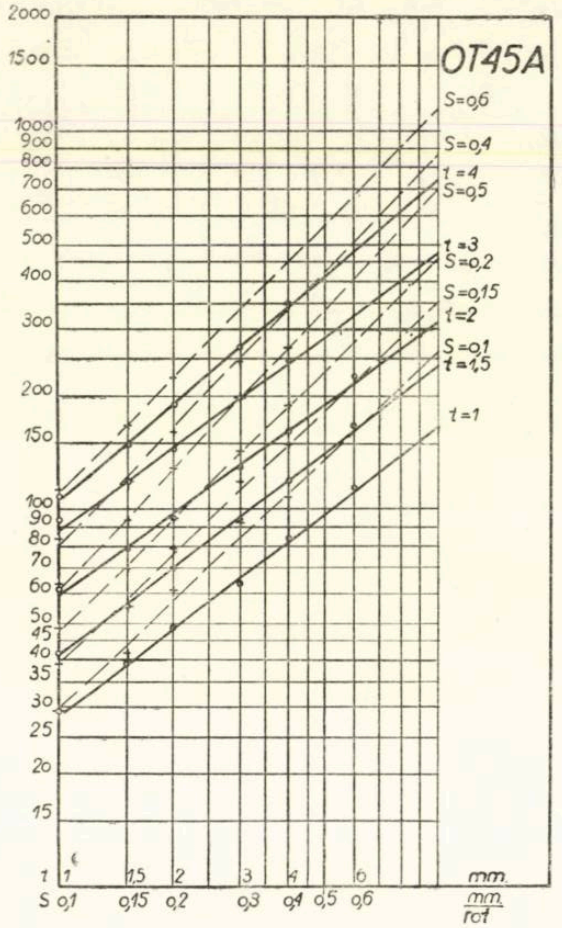


Fig. 4

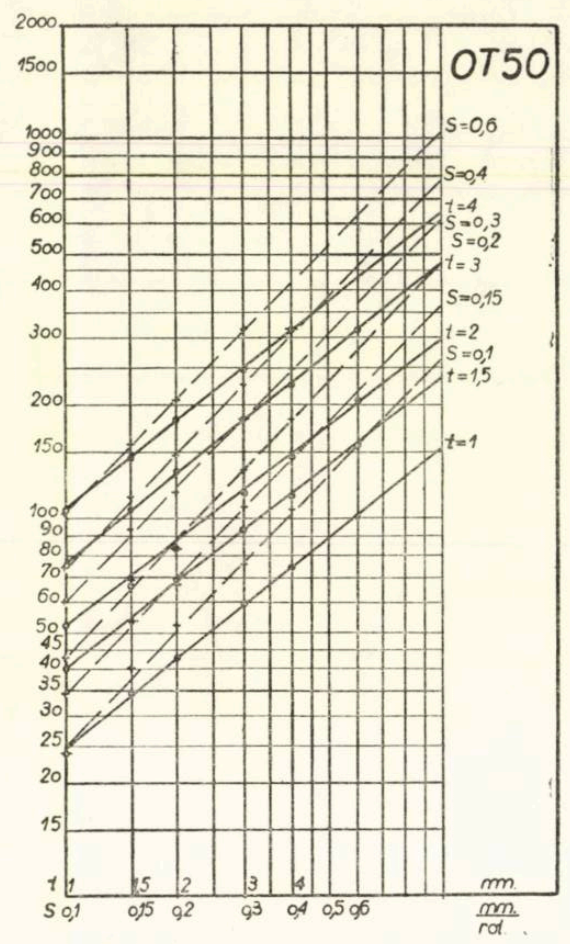


Fig. 5

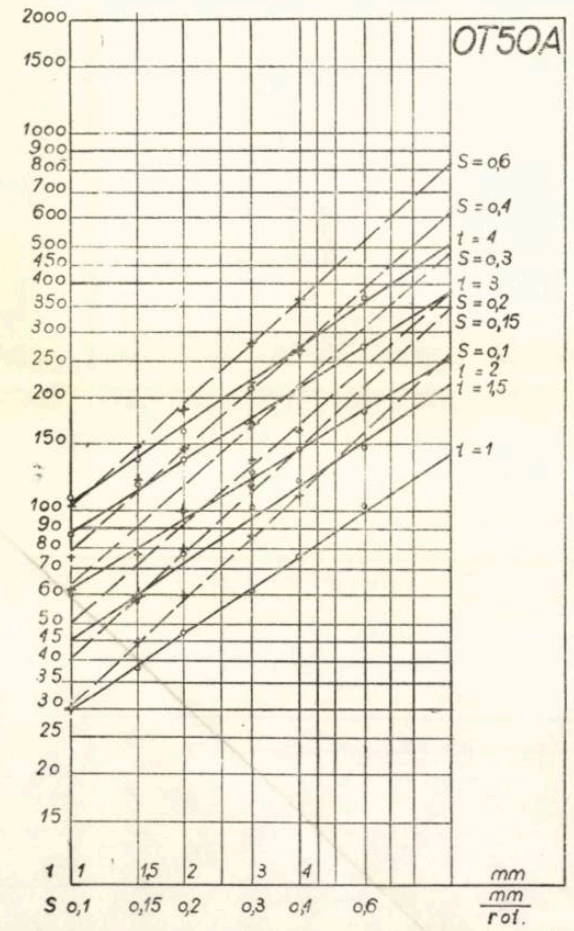


Fig. 6

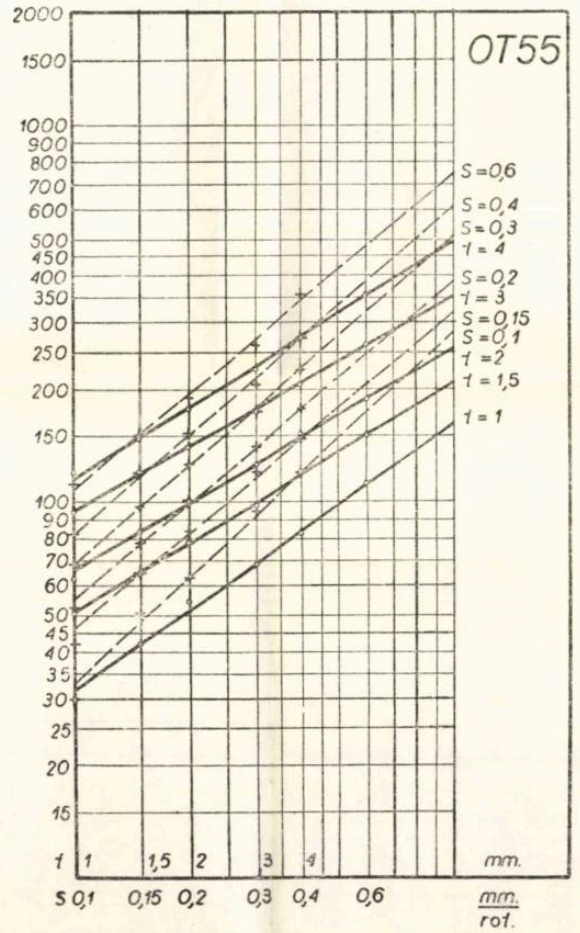


Fig. 7

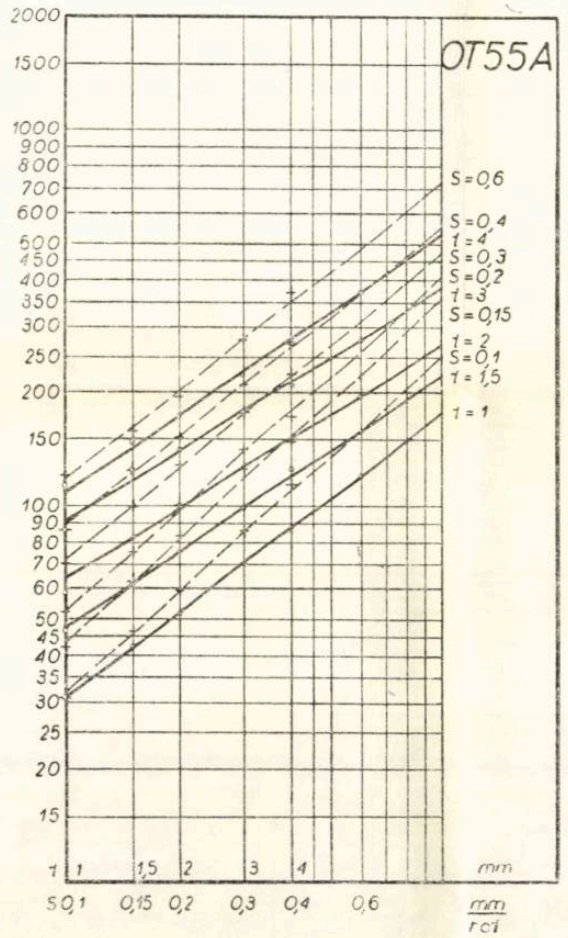


Fig. 8

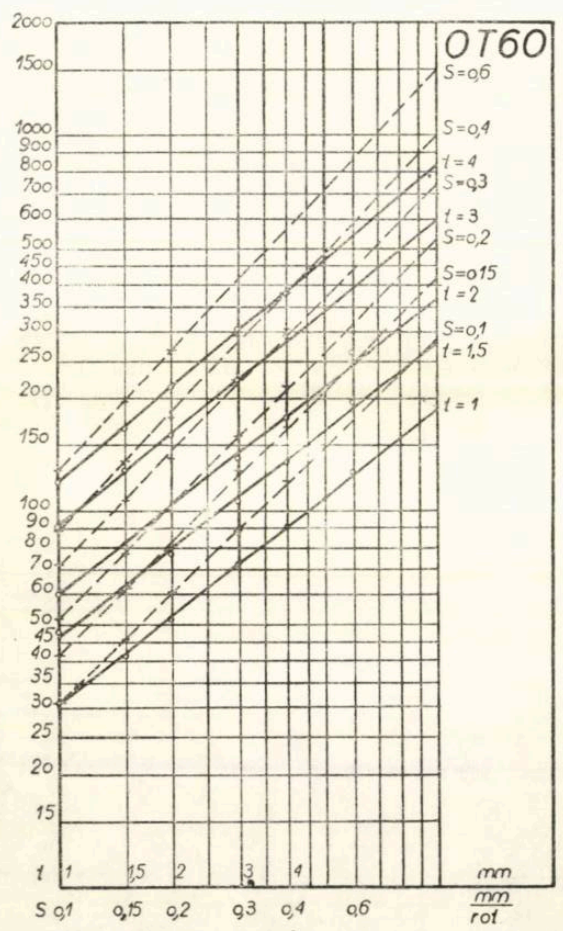


Fig. 9

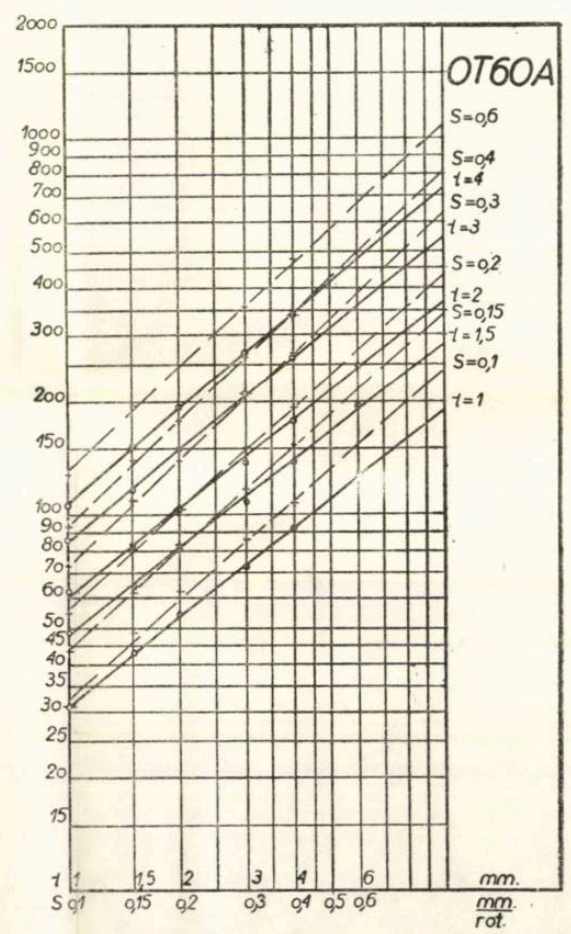


Fig. 10

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA V

CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ V

СТРОИТЕЛЬСТВО. ГИДРОТЕХНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION V

CONSTRUCTIONS. HYDROTECHNICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C.Z. 625.748

CONSIDERAŢII PRIVIND ACUMULAREA DEFORMAŢIILOR PE MASIVE DE PĂMÎNT SOLICITATE LA ÎNCĂRCĂRI REPETATE

DE

D. ATANASIU şi C. ANTON

1. Urmărînd evoluţia metodelor de calcul a sistemelor rutiere, se observă tendinţa manifestată de majoritatea ţărilor de a găsi metode raţionale general valabile, a căror particularizare să fie legată de condiţiile specifice de climă, sol şi circulaţie din fiecare ţară.

Această tendinţă este mai accentuată în ţările care urmăresc modernizarea rapidă a reţelei rutiere cu sisteme suple. Una din condiţiile trecerii la o metodă raţională de calcul, care să aibă la bază cunoaşterea tuturor proprietăţilor pămîntului şi materialelor din straturile rutiere, este aceea a perfecţionării metodelor de determinare a tuturor acestor caracteristici.

Pentru a răspunde la această importantă problemă s-a construit în cadrul Staţiei de încercări rutiere a facultăţii de construcţii a Institutului politehnic din Iaşi, o instalaţie care prin caracteristicile sale constructive este capabilă să asigure încărcări repetate cu parametri similari celor produşi de circulaţia rutieră. În scopul evitării unor erori provenite din modelarea dimensională sau a încărcărilor, s-au folosit dimensiuni ale probei şi valori ale încărcărilor egale cu cele existente în corpul drumului. În prima etapă preocupările au fost îndreptate în direcţia cercetării pămîntului ca suport al sistemului rutier.

În acest scop s-a folosit un pămînt frecvent întîlnit cu caracteristicile: $W_L = 39\% \ldots 42\%$, $W_p = 15{,}5\%$, $I_p = 23{,}5 \ldots 25{,}6$; $\gamma_d = 1{,}662$ gf/cm³ la o umiditate $W_{opt.} = 18{,}7\%$. Pregătirea probei a avut loc într-o cuvă cu lăţimea 2,90 m şi lungimea 5,90 m, asigurîndu-se o umiditate de 17,5%.

Pentru a obţine date comparative care să nu fie influenţate de neomogenitatea probelor, încercările s-au făcut în diferite puncte pe axul longitudinal al cuvei pe o probă cu aceleaşi caracteristici. Încărcările au fost

aplicate prin intermediul a patru plăci rigide avînd diametrele: 34,5; 50; 59 şi 75 cm. Treptele de încărcare la fiecare din cele patru plăci au fost 0,5; 1,0; 1,5 şi 2 kgf/cm². La toate plăcile, treptele de încărcare repetată au avut acelaşi program de frecvenţă şi viteză de încărcare caracterizat prin: a) durata unui ciclu încărcare-descărcare, 2,22 sec; b) timpul de încărcare, 1,11 sec; c) timpul de descărcare, 1,11 sec; d) durata pauzei între două cicluri, 2,22 sec.

Deformaţiile pe placă şi în afara suprafeţei încărcate au fost măsurate cu comparatoare 1:100 şi înregistrate pe benzile unui tastograf de tipul Metalwerke-Meerane. S-au efectuat citiri şi înregistrări la toate ciclurile pînă la 20, apoi la fiecare zece cicluri pînă la 100, după care s-au făcut citiri la fiecare o sută de cicluri pînă la 2 000 cicluri. La ultima treaptă s-au aplicat încărcări pînă la 25 000 cicluri.

Utilizînd un volum însemnat de date experimentale s-au putut face observaţii asupra influenţei diametrului plăcii, vitezei de încărcare şi a frecvenţei asupra deformaţiilor precum şi asupra comportării elasto-vîscos-plastice a pămîntului.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele privind acumularea deformaţiilor la un număr mare de cicluri.

2. La primul ciclu de încărcare se dezvoltă o mare parte din deformaţia acumulată la un număr mare de cicluri. Deformaţia la primul ciclu (Z_{t1}) este cuprinsă între 0,60 şi 0,77 din deformaţia acumulată la 2 000 cicluri (Z_{t2000}).

Din datele prezentate în tabelul 1, în care sînt trecute valorile raportului Z_{t1}/Z_{tN} pentru 10, 500 şi 2000 cicluri, se desprinde concluzia că determinarea caracteristicilor de deformabilitate a pămîntului atunci cînd el este solicitat în circulaţie de încărcări repetate, nu se poate face folosind numai rezultatele obţinute la primul ciclu de încărcare.

Tabelul 1

Valorile raportului Z_{t1}/Z_{t2000}.

Treapta de încărcare p kgf/cm²	Diametrul plăcilor cm			
	34,5	50	59	75
0,5	0,70	0,71	0,72	0,68
1	0,60	0 68	0,66	0,68
1,5	0,70	0,73	0,75	0,74
2	0,77	0,74	—	0,72

3. În procesul de acumulare a deformaţiilor legea logaritmică nu este valabilă decît pentru un număr restrîns de cicluri de încărcare. La încărcări pînă la 2 000 cicluri, s-au putut desprinde trei zone distincte caracterizate prin legi diferite de acumulare.

În intervalul 1 ... 10 cicluri de încărcare relaţia deformaţii totale-număr de cicluri poate fi reprezentată printr-o dreaptă în coordonate semilogaritmice. Această lege de acumulare s-a dovedit valabilă pentru toate treptele de încărcare, nefiind influenţată de diametrul plăcii folosite şi poate fi exprimată printr-o relaţie de forma:

$$Z_{tN} = Z_{t1} + a \ln N. \tag{1}$$

Coeficientul de acumulare a pentru intervalul 1 ... 10 cicluri s-a calculat pentru toate treptele de încărcare şi plăcile folosite cu relaţia (1), pentru $N = 10$, anume

$$a = \frac{Z_{t10} - Z_{t1}}{2{,}302}. \tag{2}$$

În tabelul 2 este prezentată variaţia coeficientului de acumulare cu treapta şi placa de încărcare pentru intervalul 1 ... 10 cicluri.

Tabelul 2

Valorile coeficientului de acumulare a

Treapta de încărcare p kgf/cm²	Diametrul plăcilor cm			
	34,5	50	59	75
0,5	0,0082	0,0130	0,0218	0,0365
1,0	—	0,0130	0,0256	0,0274
1,5	0,0065	0,0130	—	0,0130
2	0,0123	0,0156	—	0,0154

Se poate observa că acest coeficient de acumulare creşte cu diametrul plăcii, creşterea fiind mai pronunţată la trepte mici de încărcare. Variaţia constatată a coeficientului de acumulare a cu diametrul plăcii se datoreşte angrenării în procesul de deformaţiea a unui volum din masiv care creşte o dată cu diametrul.

4. La un număr de cicluri cuprins între 10 şi 500, relaţia deformaţie totală-număr de cicluri poate fi exprimată printr-o dreaptă, dacă se foloseşte o putere fracţionară a numărului de cicluri. Cu N^n, în care $n=0{,}5$, relaţia are forma

$$Z_{tN} = Z_{t1} + 2{,}302\ a + b\ (\sqrt{N} - 3{,}162). \tag{3}$$

Coeficientul de acumulare b s-a calculat cu ajutorul lui (3), pentru $N = 500$, ţinînd seama şi de (2), respectiv

$$b = \frac{Z_{t500} - Z_{t10}}{19{,}198}. \tag{4}$$

În tabelul 3 sînt prezentate variațiile coeficintului b cu placa și treapta de încărcare.

Tabelul 3

Valorile coeficientului de acumulare b

Treapta de încărcare p kgf/cm²	Diametrul plăcilor cm			
	34,5	50	59	75
0,5	0,00146	0,00235	0,00260	0,00334
1,0	0,00204	0,00443	0,00443	0,00495
1,5	0,0068	0,00590	0,00625	0,00910
2,0	0,0035	0,00700	—	0,00940

Se poate constata că în intervalul 10 ... 500 cicluri, coeficientul de acumulare b crește o dată cu diametrul plăcii și cu treapta de încărcare. Explicația acestei variații constă în continua modificare a bulbului de presiune și în acest interval.

5. În intervalul 500 ... 2 000 cicluri de încărcare legea de acumulare poate fi reprezentată printr-o dreaptă în coordonate naturale. Această lege este exactă pentru treptele de încărcare 0,5 și 1,0 kg/cm² și aproximativă pentru treptele 1,5 și 2 kgf/cm².

Pentru ultimele trepte de încărcare la care deformația este cuprinsă între 1,2 mm la placa cu diametrul de 34,5 cm și 2,07 mm — la placa cu diametrul de 75 cm, s-a observat că abaterea de la variația liniară coincide cu apariția unui grup de fisuri pe suprafață, datorită rezistenței scăzute la întindere a pămîntului.

Deformația la un număr N de cicluri cuprins între 500 ... 2 000 cicluri se poate calcula cu relația

$$Z_{iN} = Z_{i1} + 2{,}302\,a + 19{,}198\,b + (N - 500)\,c, \tag{5}$$

în care c se determină cu relația:

$$c = \frac{Z_{i2000} - Z_{i500}}{1\,500}. \tag{6}$$

În tabelul 4 sînt prezentate variațiile coeficientului de acumulare c cu treapta de încărcare și cu diametrul plăcii.

Rezultă că în intervalul 500 ... 2 000 cicluri coeficientul de acumulare c nu este influențat decît în mică măsură de diametrul plăcii, la trepte de încărcare limitate la 1,5 kgf/cm².

Pentru toate plăcile, la treapta de încărcare $p = 1{,}5$ kgf/cm² coeficientul de acumulare c înregistrează o valoare minimă. Creșterea sa, la treapta de

Tabelul 4

Valorile coeficientului de acumulare c *)

Treapta de încărcare p kgf/cm²	Diametrul plăcilor cm			
	34,5	50	59	75
0,5	0,134	0,166	0,10	0,134
1,0	0,50	0,48	0,50	0,63
1,5	0,30	0,3	0,3	0,48
2,0	0,58	0,58	—	1,00

*) Valorile coeficientului c din tabel se vor înmulţi cu 10^{-4}.

2 kg/cm², coincide cu apariţia fisurilor şi a tendinţei de umflare pe suprafaţă în jurul plăcii, ceea ce atestă atingerea unei presiuni critice.

6. Se poate trage concluzia că presiunea pentru care coeficientul de acumulare c trece printr-o valoare minimă anticipează presiunea critică.

Avînd în vedere că din cercetarea variaţiei coeficienţilor a şi b determinaţi pentru un număr redus de cicluri nu apare nici o indicaţie asupra presiunii critice rezultă că *presiunea critică determinată la o singură încărcare nu este concludentă pentru cazul cînd pămîntul este solicitat de încărcări repetate.*

Primită la 25 XI 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de drumuri şi poduri

QUELQUES CONSIDÉRATIONS CONCERNANT L'ACCUMULATION DES DÉFORMATIONS DU TERRAIN DE FONDATION DE LA CHAUSSÉE, SOLLICITÉ AUX CHARGES RÉPÉTÉES

(Résumé)

On présente quelques résultats sur l'accumulation des déformations du terrain de fondation de la chaussée, sollicité aux charges répétées, appliquées par l'intermède des plaques rigides. On y établit des relations sur la variation du coefficient d'accumulation avec le seuil du chargement et le diamètre de la plaque.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C.Z 624.131.439 : 624.15

DISTRIBUŢIA TENSIUNILOR ÎN TERENURILE DE FUNDAŢII CU MODUL DE DEFORMAŢIE LINIAR VARIABIL

DE

AL. EFTIMIE

1. Introducere

În cazul unui semispaţiu elastic izotrop al cărui modul de elasticitate variază liniar în adîncime după legea $E = az$, încărcat cu o forţă verticală distribuită uniform în lungul unei axe (de pildă x) expresia tensiunii radiale stabilită de Lehniţkii [3] are forma

$$\sigma_R = -\frac{1+\mu}{\sin(n\pi/2)}\frac{np}{2R}\cos\theta\cos n\theta\,, \tag{1}$$

în care $n = \sqrt{2(1+\mu)}$ şi $\mu = \nu/(1-\nu)$, ν fiind coeficientul lui Poisson, presupus constant.

2. Distribuţia tensiunilor

În această Notă vom analiza influenţa variaţiei modulului de elasticitate după legea considerată, asupra tensiunilor exprimate în coordonate carteziene.

Din condiţiile de echilibru ale prismei elementare abc (fig. 1 *a*) se obţine:

$$\begin{cases} \sigma_z = \sigma_R \cos^2\theta, \\ \tau_{zy} = \sigma_R \sin\theta\cos\theta, \\ \sigma_y = \sigma_R \sin^2\theta, \end{cases} \tag{2}$$

în care σ_R se înlocuieşte cu expresia (1).

Utilizînd notaţiile din fig. 1, rezultă:

$$\cos\theta = \frac{z}{R} = \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}}, \qquad R = \frac{z}{\cos\theta}, \qquad \theta = \arccos\frac{z}{R},$$

$$n\theta = n\arccos\frac{z}{R}, \quad \cos n\theta = \cos\left(n\arccos\frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}}\right);$$

cu acestea formulele (2) capătă forma:

$$(3)\quad \begin{cases} \sigma_z = \dfrac{np}{2}\,\dfrac{1+\mu}{\sin(n\pi/2)}\,\dfrac{z^3}{(y^2+z^2)^2}\cos\left(n\arccos\dfrac{z}{\sqrt{y^2+z^2}}\right), \\ \tau_{zy} = \dfrac{np}{2}\,\dfrac{1+\mu}{\sin(n\pi/2)}\,\dfrac{z^2 y}{(y^2+z^2)^2}\cos\left(n\arccos\dfrac{z}{\sqrt{y^2+z^2}}\right), \\ \sigma_y = \dfrac{np}{2}\,\dfrac{1+\mu}{\sin(n\pi/2)}\,\dfrac{zy^2}{(y^2+z^2)^2}\cos\left(n\arccos\dfrac{z}{\sqrt{y^2+z^2}}\right). \end{cases}$$

Formulele (3) satisfac condițiile la limită:

$$\sigma_z = \tau_{yz} = 0 \quad \text{pentru} \quad z = 0 \text{ și } y \neq 0,$$

$$\sigma_z = \tau_{yz} = 0 \quad \text{pentru} \quad z = \infty.$$

În cazul $\nu = 0{,}5$ sau $n = 0$ relațiile (1) și (3) nu se aplică. Lehnițkii demonstrează că în acest caz distribuția tensiunilor se obține la fel ca și în cazul semispațiului elastic izotrop și omogen.

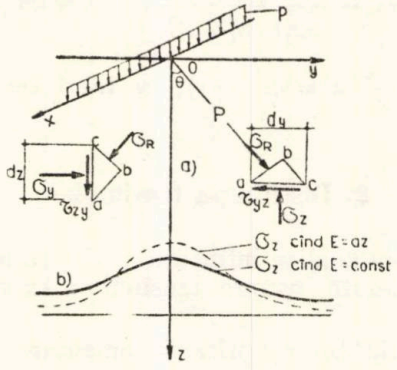


Fig. 1

Pentru $y = 0$, din (3_1) se obține expresia tensiunii normale maxime

$$(4)\quad \sigma_{z\max} = \frac{1+\mu}{\sin(n\pi/2)}\,\frac{np}{2}\,\frac{1}{z}.$$

După F r ö h l i c h [1], expresia tensiunilor normale, în ipotezele mai sus fixate, are forma

$$\sigma_z = kp \frac{1}{\sqrt{z^2 + y^2}} \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 + y^2}} \right)^m , \tag{5}$$

unde m este un factor de concentrare și $k = 3/4$; cu cît coeficientul m este mai ridicat, cu atît concentrarea tensiunilor sub sarcină este mai mare. Această formulă a fost criticată atît pentru că nu corespunde ecuațiilor teoriei elasticității, cît și pentru faptul că nu s-a aflat în concordanță cu rezultatele experimentale.

Alegînd pentru coeficientul lui Poisson valoarea $\nu = 0,3$ (nisipuri și pămînturi slab coezive la care s-a constatat că modulul de deformație crește liniar cu adîncimea), s-au calculat cu (3_1) tensiunile σ_z la adîncimea $z = 1$ m pentru diferite valori ale lui y (prima coloană a tabelului 1).

În ipoteza modulului de elasticitate constant formula lui F l a m a n t

$$\sigma_z = \frac{2p}{\pi} \frac{z^3}{(z^2 + y^2)^2}$$

Tabelul 1

Coordonatele punctului	σ_z/p		
	$E = az$	$E = \text{const}$	Fröhlich
$y = 0$ $z = 1$	0,835	0,640	0,750
$y = 0,5$ $z = 1$	0,466	0,407	0,428
$y = 1$ $z = 1$	0,129	0,159	0,133
$y = 1,5$ $z = 1$	0,034	0,061	0,040
$y = 2$ $z = 1$	0,012	0,014	0,039

a dat rezultatele trecute în coloana a doua a tabelului, în timp ce formula lui Fröhlich, pentru $m = 4$ și $k = 3/4$, a furnizat valorile din ultima coloană.

3. Concluzii

Din cercetarea rezultatelor numerice înregistrate în tabelul 1 se poate trage concluzia că dacă modulul de elasticitate variază liniar cu adîncimea după legea $E = az$, există o concentrare mai mare de tensiuni sub sarcina

aplicată. Cum expresia (3_1) a tensiunii normale verifică condiția de echilibru global $2\int_0^\infty \sigma_z dy$, urmează că distribuția tensiunilor normale are aspectul din fig. 1 *b*, în care linia plină reprezintă variația lui σ_z în ipoteza modulului de elasticitate liniar variabil și linia întreruptă — cea din ipoteza modulului de elasticitate constant.

Comparînd valorile tensiunii normale maxime corespunzătoare celor două ipoteze, se constată că pentru datele luate în considerație, diferența este de 25%.

În ce privește formula lui Fröhlich, care nu verifică condiția de echilibru global, se observă că ea surprinde totuși fenomenul de concentrare a tensiunilor, apropiindu-se destul de mult, în privința rezultatelor calculate, de cele obținute cu formula (3_1).

Primită la 11 I 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de geotehnică și fundații

BIBLIOGRAFIE

1. Fröhlich O. K., *Druckverteilung in Baugrunde.* Springer-Verlag, Wien, 1934.
2. Goleski J., *On the Foundations of the Theory of Elasticity of Plane Incompressible Non-homogeneous Bodies.* Arch. mech. stasowanej, 1959, **11**, *4.*
3. Лехницкий С. Г., *Радиальное распределение напряжений в клине и полуплоскости с переменным модулем упругости.* ПММ, 1962, **XXVI**, *1.*
4. Theodorescu P. P., Predeleanu M., *Quelques conditions sur le problème des corps élastiques hétérogens.* Pergamon Press, London—New York—Paris—Los-Angeles, 1959.
5. Theodorescu P. P., Predeleanu M., *Über das ebene Problem Nichthomogener elastischer Körper.* Acta techn. Acad. scient. hung., 1959, **27**, *3—4.*

DISTRIBUTION DES TENSIONS DANS LES TERRAINS DE FONDATION AVEC MODULE D'ÉLASTICITÉ A VARIATION LINÉAIRE

(Résumé)

En utilisant l'expression des contraintes radiales produites par une charge uniformément distribué au long d'une axe, établie par Lehnitzky pour le demi-espace élastique isotrope doué d'un module d'élasticité à variation linéaire avec la profondeur, dans la présente Note on établit les expressions des contraintes en coordonées cartesiennes et on met en évidence la concentration des contraintes normales au dessous de la charge appliquée.

On conclut que la formule de Fröhlich conduit aux résultats très approchés par comparaison avec ceux obtenus à l'aide de la formule établie ici par l'auteur.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. Z. 624. 07

CALCULUL STRUCTURILOR PRIN „METODA TRAVERSĂRII". FORMULAREA MATRICEALĂ A OPERATORULUI DE TRAVERSARE (I)

DE

ADRIAN VULPE

1. Introducere

O problemă de actualitate în studiul şi proiectarea construcţiilor este stabilirea de noi metode de calcul cît şi reformularea celor existente — corespunzător tehnicii de calcul electronic. Din acest punct de vedere prezintă interes: a) formularea matriceală, care prin concizia ei asigură o sistematizare adecvată acestei tehnici; b) metodele de rezolvare „pas cu pas" prin „recurenţă", care măresc cu puţin volumul de calcul (mai mult aparent) — simplificînd mult algoritmul de rezolvare.

Metoda traverselor introduse de S t e w a r t [1] este o metodă de recurenţă. Formularea matriceală pe care o dăm aici acestei metode de rezolvare — pe lîngă avantajul amintit — conduce la o importantă simplificare în aplicarea sa în condiţiile calculului manual, prin desprinderea tehnicii de lucru de necesitatea de a apela în permanenţă la elemente de geometrie a structurii deformate [2]. Traversarea, dintr-o tehnică care impune *artă* prin necesitatea intuirii deformatelor în diverse situaţii, devine prin aceasta o *tehnică* comodă, constînd în aplicarea mecanică a unor transformări liniare extrem de simple şi de o foarte redusă varietate.

S-a studiat rezolvarea prin această metodă a sistemelor plane de bare drepte, în următoarea ordine de abordare: (I) grinzi continue, calculul la sarcini fixe şi mobile; (II) cadre cu noduri fixe şi (III) cadre cu noduri deplasabile.

2. Formularea expresiilor de traversare

Fie x_1x_2 o bară sau segment de bară, element al unei structuri plane alcătuită din bare drepte îmbinate rigid, caracterizat geometric-elastic prin lungimea s şi momentul de inerţie I_x, iar ca încărcare prin diagrama

de momente $M_{(x)}$ (fig. 1 *a*). Axa deformată $x_1'x_2'$ coincide curbei funiculare $M^*_{(x)}$, diagrama momentelor încovoietoare corespunzătoare încărcării elementului cu $p^*_{(x)} = M_{(x)}/(EI_{(x)})$, astfel încît cu notațiile din fig 1 *b* rezultă:

$$\Delta = A = \tau_1 + \tau_2, \tag{1}$$

respectiv

$$\tau_1 = (1 - \mu)\Delta, \qquad \tau_2 = -\mu\Delta, \qquad \text{unde } A = \int_{x_1}^{x_2} p^*_{(x)}\, dx, \tag{2}$$

iar $\mu = u/s$, cu u — abscisa centrului de greutate al diagramei $p^*_{(x)}$.

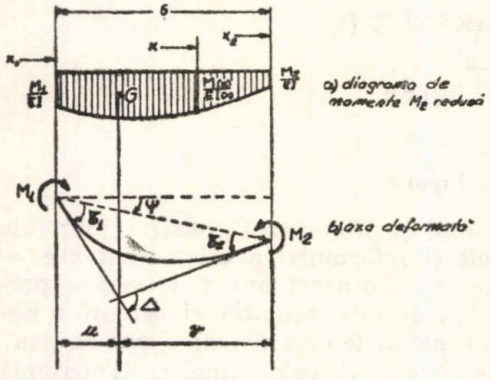


Fig. 1

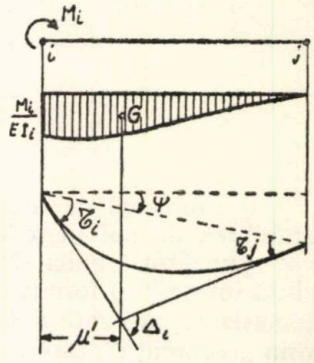


Fig. 2

Pentru cazul particular al barei drepte *ij*, încărcate cu: *I)* $M_i \neq 0$, $M_j = 0$ (fig. 2); *II)* $M_i = 0$, $M_j \neq 0$ (fig. 3), cu convenția: „pozitive momentele M, rotirile τ și rotirile de bară ψ de sens orar" și cu

$$\begin{cases} [\tau_i]_{Mi=1} = \alpha' c' = \dfrac{l}{3EI_0} c', \qquad [\tau_j]_{Mi=1} = \alpha'' c'' = \dfrac{l}{3EI_0} c'', \\ [\tau]_{Mj=1} = [\tau_j]_{Mi=1} = \beta c = \dfrac{l}{6EI_0} c, \end{cases} \tag{3}$$

unde α', β și α'' sînt valorile rotirilor τ_i și τ_j în ipoteza $I = I_0 = \text{const}$, iar c', c și c'' — coeficienții de corecție pentru variația momentului de inerție [3], [4], rezultatele precedente devin:

$$\Delta_i = \left[\frac{1}{EI_0}\int_0^l \frac{I_0}{I_{(x)}} \frac{l - x}{l}\, dx\right] M_i = \frac{l}{6EI_0}(2c' + c)\, M_i\,, \tag{1'}$$

(2′) $$\tau_i = (1 - \mu')\,\Delta_i\,, \quad \tau_j = -\mu'\Delta_i$$

pentru încărcarea *I)*, respectiv

(1″) $$\Delta_j = \left[\frac{1}{EI_0}\int_0^l \frac{I_0}{I_{(x)}}\,\frac{x}{l}\,dx\right] M_j = \frac{l}{6EI_0}\,(c + 2c'')M_j\,,$$

(2″) $$\tau_i = -\,\mu''\Delta_j\,, \quad \tau_j = (1 - \mu'')\,\Delta_j\,,$$

pentru încărcarea *II)*.

Din (1′), (2′) și (3), respectiv (1″), (2″) și (3) obținem:

(4) $$\mu' = \frac{c}{2c' + c}\,, \quad \mu'' = \frac{c}{c + 2c''}\,.$$

Se definește ca rigiditate R_i (R_j) la rotirile Δ_i (Δ_j), momentul de capăt M_i (M_j) pentru care această rotire este unitară.

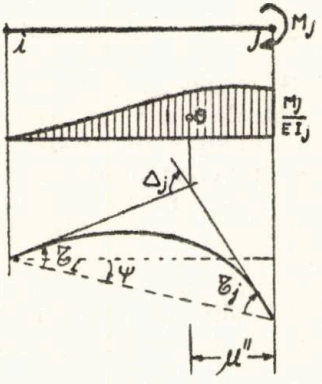


Fig. 3

Astfel definite, din (1′) respectiv (1″) rezultă:

(5) $$R_i = \frac{6EI_0}{l}\,\frac{1}{2c' + c}\,, \quad R_j = \frac{6EI_0}{l}\,\frac{1}{c + 2c''}\,.$$

Atribuindu-se rotirii Δ_i (Δ_j) semnul momentului M_i (M_j), rezultă:

(6) $$M_i = R_i\,\Delta_i\,, \quad M_j = R_j\,\Delta_j.$$

Pentru $M_i = 0$, $M_j = 0$ — cazul cel mai general de încărcare al bare *ij* dintr-o structură solicitată de momente în noduri — prin suprapunerea efectelor obținem:

$$\tau_i = (1 - \mu')\,\Delta_i - \mu''\Delta_j\,, \quad \tau_j = -\mu'\Delta_i + (1 - \mu'')\,\Delta_j\,, \tag{7}$$

din care rezultă:

$$\tau_i - \tau_j = \Delta_i - \Delta_j\,, \tag{8}$$

și

$$\Delta_i = \frac{1 - \mu''}{\eta}\tau_i + \frac{\mu''}{\eta}\tau_j\,, \quad \Delta_j = \frac{\mu'}{\eta}\tau_i + \frac{1 - \mu'}{\eta}\tau_j\,, \tag{9}$$

unde $\eta = 1 - (\mu' + \mu'')$.

Pentru bara cu moment de inerție $I = \text{const.}$:

$$\mu' = \mu'' = \eta = \frac{1}{3}\,, \quad R_i = R_j = \frac{2EI}{l}$$

și

$$\tau_i = \frac{2}{3}\Delta_i - \frac{1}{3}\Delta_j\,, \quad \tau_j = -\frac{1}{3}\Delta_i + \frac{2}{3}\Delta_j\,, \tag{7$_1$}$$

respectiv

$$\Delta_j = 2\tau_i + \tau_j\,, \quad \Delta_j = \tau_i + 2\tau_j\,. \tag{9$_1$}$$

Expresiile (7), (8) și (9) respectiv (7$_1$), (8) și (9$_1$) oferă posibilitatea determinării a două dintre rotirile Δ și τ ale barei ij în condițiile cunoașterii celorlalte două, operațiune numită *traversare* [1], [2]. Corespondentul geometric al expresiilor de traversare, construcția geometrică $aC_I + bC_{II}$ este numită traversă (a, b numere reale) — unde prin $C_I\,(C_{II})$ am notat traversa corespunzătoare încărcării *I)* sau *II)*, linia frîntă determinată de tangentele în i și j la axa deformată.

În cazul barei ij aparținînd unei structuri cu noduri deplasabile, notînd cu φ_i, respectiv φ_j, rotirile din i și j în raport cu poziția inițială, nedeplasată, a axei barei și cu ψ_{ij} rotirea corespunzătoare deplasării, avem:

$$\tau_i = \varphi_i - \psi_{ij}\,, \quad \tau_j = \varphi_j - \psi_{ij} \tag{10}$$

și expresiile de traversare devin:

$$\varphi_i - \psi_{ij} = (1 - \mu')\,\Delta_i - \mu''\Delta_j\,, \quad \varphi_j - \psi_{ij} = -\mu'\Delta_i + (1 - \mu'')\,\Delta_j \tag{7'}$$

$$\varphi_i - \varphi_j = \Delta_i - \Delta_j \tag{8'}$$

și

$$\Delta_i = \frac{1 - \mu''}{\eta}\varphi_i + \frac{\mu''}{\eta}\varphi_j - \frac{1}{\eta}\psi_{ij}\,, \quad \Delta_j = \frac{\mu'}{\eta}\varphi_i + \frac{1 - \mu'}{\eta}\varphi_j - \frac{1}{\eta}\psi_{ij}\,, \tag{9'}$$

respectiv

$$\varphi_i - \psi_{ij} = \frac{2}{3}\Delta_i - \frac{1}{3}\Delta_j\,, \quad \varphi_j - \psi_{ij} = -\frac{1}{3}\Delta_i + \frac{2}{3}\Delta_j\,, \tag{7'$_1$}$$

$$(9'_1) \qquad \Delta_i = 2\varphi_i - \varphi_j + 3\psi_{ij}\,, \qquad \Delta_j = \varphi_i + 2\varphi_j - 3\psi_{ij}\,,$$

pentru moment de inerție $I = \text{const.}$

3. Rezolvarea structurilor cu noduri fixe

În cele ce urmează, dat fiind că nu ne mai referim la o bară ij izolată, vom folosi notațiile: M_{ij} — momentul încovoietor din capătul i al barei ij, τ_{ij} — rotirea barei ij în capătul i, τ_j — rotirea nodului j, μ_{ij} — în loc de μ', μ_{ji} — în loc de μ'', Δ_{ij} — rotirea Δ corespunzătoare momentului M_{ij}, R_{ij} — rigiditatea barei ij la rotirea Δ_{ij}.

Fie $\mathcal{M}_{jk}$ momentele de încastrare perfectă corespunzătoare încărcării date. Rezolvarea prin traversare constă în determinarea „pas cu pas" (prin traversări succesive) a rotirilor Δ_{pq} produse de momentele $\mathcal{M}_j = -\sum_k \mathcal{M}_{jk} + M_j^e$, (moment - acțiune concentrată în j), pentru ca apoi, prin simple operațiuni aritmetice să se determine momentele de capăt de bară.

Este posibilă rezolvarea în condițiile acțiunii simultane a tuturor momentelor $\mathcal{M}_j$, dar este mai avantajos să se considere pe rînd acțiunea cîte unui moment $\mathcal{M}_j = 1$; cu $m_{ik}^{(j)}$, momentele de capăt de bară corespunzătoare acestei încărcări, este posibilă determinarea rapidă a momentelor M_{ik} corespunzătoare oricărei situații de încărcare:

$$(11) \qquad M_{ik} = \sum m_{ik}^{(j)}\, \mathcal{M}_j + \mathcal{M}_{ik}\,.$$

În procesul de traversare a structurii deosebim traversarea barelor ij și traversarea nodurilor j.

Notăm:

$$V_{ij} = \begin{bmatrix} \Delta \\ \tau \end{bmatrix}_{ij} \quad \text{și} \quad F_{ij} = [V_{ij} \,\vdots\, V_{ji}] = \begin{bmatrix} \Delta_{ij} & \Delta_{ji} \\ \tau_{ij} & \tau_{ji} \end{bmatrix}.$$

Traversarea barei curente pq constă în determinarea vectorului V_{pq} funcție de elementele vectorului V_{qp}, prin transformări liniare de forma:

$$(12) \qquad V_{pq} = T_{pq} \cdot V_{qp}\,,$$

unde în conformitate cu (7), (8) și (9),

$$T_{pq} = \frac{1}{\mu_{pq}} \begin{bmatrix} 1 - \mu_{qp} & -1 \\ \eta & -(1 - \mu_{pq}) \end{bmatrix}; \quad \text{în particular } T_{pq} = \begin{bmatrix} 2 & -3 \\ 1 & -2 \end{bmatrix},$$

pentru moment de inerție $I = \text{const.}$

Traversarea nodului curent j constă în determinarea vectorului V_{js} funcție de componentele vectorilor V_{jk} $(k \neq s)$ corespunzător tuturor celorlalte bare concurente în j.

Din ecuația de echilibru $\sum_k M_{jk} = \sum_k R_{jk}\,\Delta_{jk} = 0$ și ecuația de continuitate $\tau_{jk} = \tau_{ji}$ obținem:

$$(13)\qquad \begin{bmatrix}\Delta\\ \tau\end{bmatrix}_{js} = N_{js}\begin{bmatrix}\Delta_{jk_1}\\ \vdots\\ \Delta_{jk_i}\\ \vdots\\ \Delta_{jk_m}\\ \tau_{ij}\end{bmatrix}_{k_i\neq s},$$

transformare liniară care realizează traversarea peste nodul j, în care:

$$N_{js} = \begin{bmatrix} -\frac{R_{jk_1}}{R_{js}} & \cdots & -\frac{R_{jk_i}}{R_{js}} & \cdots & -\frac{R_{jk_m}}{R_{js}} & \cdots & 0\\ 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 1\end{bmatrix}.$$

Un caz particular important prin frecvența cu care intervine este cel al nodului j în care concură numai două bare, ij și jk. În această situație (13) devine

$$(13')\qquad \begin{bmatrix}\Delta\\ \tau\end{bmatrix}_{jk} = N_{jk}\begin{bmatrix}\Delta\\ \tau\end{bmatrix}_{ji},\quad \text{unde}\quad N_{jk} = \begin{bmatrix} -\frac{R_{ji}}{R_{jk}} & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}.$$

Pentru această situație particulară este posibilă extinderea traversării în sensul trecerii de la F_{ij} la F_{jk} sau invers

$$(14)\qquad F_{jk} = T_{jk\leftarrow ij}\left[\begin{array}{c|c} F_{ij} & 0\\ \hline 0 & F_{ij}\end{array}\right]\begin{bmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\\ 0 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix} = T_{jk\leftarrow ij}\begin{bmatrix}V_{ji} & 0\\ & \\ 0 & V_{ji}\end{bmatrix},$$

respectiv:

$$F_{ij} = T_{ij\leftarrow jk}\begin{bmatrix}F_{jk} & 0\\ & \\ 0 & F_{jk}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\\ 1 & 0\\ 0 & 0\end{bmatrix} = T_{ij\leftarrow jk}\begin{bmatrix}V_{jk} & 0\\ & \\ 0 & V_{jk}\end{bmatrix},$$

cu $T_{jk\leftarrow ij} = [N_{jk} \mid T_{jk}\,N_{jk}]$, respectiv $T_{ij\leftarrow jk} = [N_{ji}\,T_{ji} \mid N_{ji}]$, care pentru moment de inerție $I = \text{const.}$, fără a impune și restricția $I_{ij} = I_{jk}$, devin

$$T_{jk-ij}=\begin{bmatrix} -\frac{R_{ji}}{R_{jk}} & 0 & -2\frac{R_{ji}}{R_{jk}} & -3 \\ 0 & 1 & -\frac{R_{ji}}{R_{jk}} & -2 \end{bmatrix} \text{ respectiv } T_{ij-jk}=\begin{bmatrix} -2\frac{R_{jk}}{R_{ji}} & -3 & -\frac{R_{jk}}{R_{ji}} & 0 \\ -\frac{R_{jk}}{R_{ji}} & -2 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Din punctul de vedere al traversării, deci și al rezolvării prin traversare, se disting două tipuri de structuri cu noduri fixe: d e s c h i s e, ale căror bare nu formează circuite închise și î n c h i s e, ale căror bare formează cel puțin un circuit închis.

3.1. Structuri deschise

În principiu traversarea structurii poate fi realizată pornind din orice capăt de bară pq cu componentele vectorului

$$V_{pq}=\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

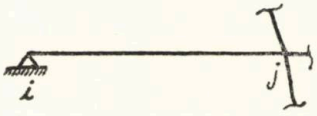


Fig. 4

Fig. 5

ca parametri; se constată însă cu ușurință că este foarte avantajos să pornim cu elementele barei de capăt. Din punct de vedere al legăturilor, o astfel de bară se găsește în una din următoarele situații:

a) Cazul $\Delta_i = 0$ (fig. 4). Cu $\tau_i = 1$ ca parametru avem $V_{ij}=\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, din care prin transformarea (12) se obține

$$V_{ji}=\begin{bmatrix} -\frac{1}{\mu_{ji}} \\ -\frac{1-\mu_{ji}}{\mu_{ji}} \end{bmatrix},$$

deci

$$(15) \qquad F_{ij}=\begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{\mu_{ji}} \\ 0 & -\frac{1-\mu_{ji}}{\mu_{ji}} \end{bmatrix}, \quad \text{respectiv} \quad F_{ij}=\begin{bmatrix} 0 & -3 \\ 1 & -2 \end{bmatrix},$$

pentru $I = \text{const.}$

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

b) Cazul $\tau_i = 0$. Cu $\Delta_i = 1$ ca parametru, avem $V_{ij} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, din care prin transformarea (12), rezultă

$$V_{ji} = \begin{bmatrix} \frac{1 - \mu_{ij}}{\mu_{ji}} \\ \frac{\eta}{\mu_{ji}} \end{bmatrix},$$

deci

$$F_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1 - \mu_{ij}}{\mu_{ji}} \\ 0 & \frac{\eta}{\mu_{ji}} \end{bmatrix}, \quad \text{respectiv} \quad F_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{16}$$

pentru $I = \text{const.}$

Dispunem prin urmare de elementele necesare traversării structurii în condițiile operării exclusiv cu numere. Rezultatele sînt rotiri Δ și τ proporționale cu cele reale produse de încărcarea $M_q = 1$, factorul de proporționalitate t determinîndu-se din condiția:

$$-t \sum_h \Delta_{qh} R_{qh} = 1. \tag{17}$$

3.2. Grinzi continue

Abordăm pentru început rezolvarea grinzii continue, structură deschisă, a cărei traversare se poate realiza exclusiv prin transformări liniare de forma (13).

Fie $F_{01}^{(0)}$, $F_{12}^{(0)} \ldots F_{n-1,n}^{(0)}$, șirul matricelor F_{ij} rezultat al traversării grinzii de la nodul 0 spre nodul n, și $F_{01}^{(n)}$, $F_{12}^{(n)} \ldots F_{n-1,n}^{(n)}$, șirul matricelor F_{ij}, rezultat al traversării de la nodul n spre nodul 0.

Rotirile $\Delta_{pq}^{(0)}$ și $\tau_{pq}^{(0)}$ — elemente ale matricelor F_{pq} $(q \leqslant j)$ sînt proporționale cu rotirile reale corespunzătoare încărcării $M_j = 1$ și compatibile cu condițiile de capăt din nodul 0.

Rotirile $\Delta_{pq}^{(n)}$ și $\tau_{pq}^{(n)}$, elemente ale matricelor F_{pq} $(p \geqslant j)$, sînt proporționale cu rotirile reale corespunzătoare încărcării $M_j = 1$ și compatibile cu condițiile de capăt din nodul n.

Evident, prin traversarea grinzii în cele două sensuri nu asigurăm egalitatea factorilor de proporționalitate pentru rotirile din stînga și dreapta nodului j. Condiția de continuitate $\tau_{j,j-1} = \tau_{j,j+1}$, împreună cu $\tau_{j,j-1} > 0$, $\tau_{j,j+1} > 0$, dat fiind sensul pozitiv al încărcării, impun:

$$\tau^{(0)}_{j,j-1} \operatorname{sign} \tau^{(0)}_{j,j-1} = t^{(j)}_{\tau}\, \tau^{(n)}_{j,j+1} \operatorname{sign} \tau^{(n)}_{j,j+1} . \tag{18}$$

Cu factorul de corecţie $t^{(j)}_{\tau}$ astfel determinat, rotirile

$$\Delta^{(j)}_{pq} = \begin{cases} \Delta^{(0)}_{pq} \operatorname{sign} \tau^{(0)}_{j.,j-1} & \text{pentru } p,\ q \leqslant j, \\ t^{(j)}_{\tau}\, \Delta^{(n)}_{pq} \operatorname{sign} \tau^{(n)}_{j,j+1} & \text{pentru } p,\ q \geqslant j, \end{cases} \tag{19}$$

sau,

$$\Delta^{(j)}_{pq} = \begin{cases} \dfrac{1}{t^{(j)}_{\tau}}\, \Delta^{(0)}_{pq} \operatorname{sign} \tau^{(0)}_{j,j-1} & \text{pentru } p,\ q \leqslant j, \\ \Delta^{(n)}_{pq} \operatorname{sign} \tau^{(n)}_{j,j+1} & \text{pentru } p,\ q \geqslant j, \end{cases} \tag{19'}$$

sînt proporţionale cu cele produse de încărcarea $M_j = 1$,

$$(\Delta_{pq})_{M_j=1} = t^{(j)}_{\Delta}\, \Delta_{pq} , \tag{20}$$

şi compatibile cu condiţiile de capăt ale grinzii.

Factorul de proporţionalitate $t^{(j)}_{\Delta}$ se determină din condiţia de echilibru:

$$-\, t^{(j)}_{\Delta} \left(\Delta^{(j)}_{j,j-1} R_{j,j-1} + \Delta^{(j)}_{j,j+1} R_{j,j+1}\right) = 1. \tag{21}$$

Prin urmare, cu $t^{(j)}_{\tau} = [\tau \operatorname{sign} \tau]^{(0)}_{j,j-1} / [\tau \operatorname{sign} \tau]^{(n)}_{j,j+1}$ şi

$$-\, t^{(j)}_{\Delta} = -\, \frac{1}{[\Delta^{(0)} R \operatorname{sign} \tau^{(0)}]_{j,j-1} + t^{j}_{\tau} [\Delta^{(n)} R \operatorname{sign} \tau^{(n)}]_{j,j+1}} ,$$

$$t^{(j)}_{\Delta} = -\, \frac{1}{\dfrac{1}{t^{(j)}_{\tau}} [\Delta^{(0)} R \operatorname{sign} \tau^{(0)}]_{j,j-1} + [\Delta^{(n)} R \operatorname{sign} \tau^{(n)}]_{j,j+1}} ,$$

momentele de capăt de bară $\mathfrak{M}^{(j)}_{ik}$ corespunzătoare încărcării $M_j = 1$ au valoarea:

$$\mathfrak{M}^{(j)}_{ik} = \begin{cases} t^{(j)}_{\Delta}\, \Delta^{(0)}_{ik} R_{ik} \operatorname{sign} \tau^{(0)}_{j,j-1} & \text{pentru } i,\ k \leqslant j, \\ t^{(j)}_{\Delta}\, t^{(j)}_{\tau}\, \Delta^{(n)}_{ik} R_{ik} \operatorname{sign} \tau^{(n)}_{j,j+1} & \text{pentru } i,\ k \geqslant j, \end{cases} \tag{22}$$

respectiv:

$$\mathfrak{M}_{ik} = \begin{cases} t^{(j)}_{\Delta}\, \dfrac{1}{t^{(j)}_{\tau}}\, \Delta^{(0)}_{ik} R_{ik} \operatorname{sign} \tau^{(0)}_{j,j-1} & \text{pentru } i,\ k \leqslant j, \\ t^{(j)}_{\Delta}\, \Delta^{(n)}_{ik} R_{ik} \operatorname{sign} \tau^{(n)}_{j,j+1} & \text{pentru } i,\ k \geqslant j. \end{cases} \tag{22'}$$

Primită la 24 XII 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de statică şi rezistenţa materialelor

BIBLIOGRAFIE

1. Stewart R. W., *The Traverse Method for Analyzing Continuous Structures.*
2. Stewart R. *W., Kleinlogel, Die traversen-Methode.* Berlin, 1952.
3. Hangan M., *Betonul armat.* Vol. I, ESAC, Buc., 1955.
4. Agent R., *Metoda aproximațiilor succesive.* ESAC, Buc., 1955.

LE CALCUL DES STRUCTURES PAR LA MÉTHODE DE TRAVERSE. FORMULATION MATRICIELLE DE L'OPÉRATEUR DE TRAVERSE (I)

(Résumé)

La forme matricielle que nous donnons à la méthode de traverse permet le calcul des structures en barres, sans appeler toujours aux élements géometriques de la structure déformée. Le cheminement y devient l'application mécanique d'une série de transformations linéaires extremement simples et d'une gamme très réduite, bien adaptée au calcul électronique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

L'ADHÉRENCE DES BARRES À GRAND DIAMÈTRE DU TYPE PC 90 (À PROFIL PÉRIODIQUE) ENROBÉES EN BÉTON DE GRANULITE

PAR

ANATOLIE MIHUL, CHIMON CAPATU, DANIEL DIACONU, A. CUCIUREANU et D. VATAMAN

1. Introduction

Dans les épreuves soumises à l'essai de scellement (la méthode pull-out) tous les phénomènes d'adhérence sont saisis par des mesurements du déplacement de la barre en béton — au bout chargé et à celui non-chargé — et la construction des courbes ,,effort tangentiel-déplacement de la barre'' ou ,,effort en acier-déplacement de la barre''. Les difficultés de cette méthode consistent pourtant dans le fait que les très petits déplacements de la barre ne permettant pas le prélèvement des données suffisament exactes pour une interprétation corecte, à cause, principallement, de l'imprécision des mesurements des déplacements.

On peut saisir les phénomènes ci-haut mentionnés d'une manière plus simple et à un degré de précision beaucoup augmenté, en enregistrant les modifications des caractéristiques dynamiques des éprouvettes, durant le processus de scellement, comme suite de la variation de la rigidité dynamique au fléchissement de l'éprouvette qui est considérée poutre en porte-à-faux [1].

2. Recherches expérimentales

En ce sens, dans le cadre des recherches des bétons légers de qualité supérieure, B 300 et B 400, basés sur les résultats des ouvrages antérieurs sur les bétons lourds [2], on a utilisé une installation expérimentale pour le scellement des barres à profil périodique du type PC 90 d'une prisme de béton, dont les détails sont illustrés en fig. 1 ; parallèlement on a utilisé aussi une installation pour capter et enregistrer les modifications des carac-

téristiques dynamiques dans le processus de scellement des barres, composeé de capteurs électromagnetiques, d'oscilloscops à rémanence et d'un dispositif pour prise de vues pendant la durée des processus expérimentaux.

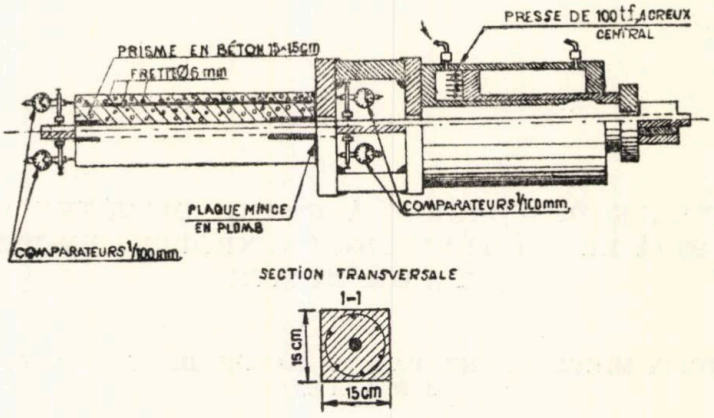


Fig. 1. — Le schéma envisageant le scellement des barres et les dispositifs de mesurer les déplacements.

On a fait les expérimentations en étapes, en fonction des paramètres suivants, considérés constants: conditions de conserver les éprouvettes, mode de leur coulage, qualité de l'acier de la barre, forme de sa surface, frettage des éprouvettes et des facteurs suivants, considérés variables: diamètre des barres en acier, longueur d'ancrage des barres (paramètre l/d) et implicitement, longueur des éprouvettes.

Les éprouvettes de scellement ont une forme prismatique à section transversale de 15/15 cm, les longueurs de $10\varnothing$, $15\varnothing$ et $20\varnothing$, et l'armature formée d'une barre PC 90 crénelée, centralement disposée, avec les diamètres $\varnothing 12$, $\varnothing 12$, $\varnothing 20$ mm. Le béton a la qualité B 300.

Les résultats des essais sur des éprouvettes soumises au scellement ont été interprétés à l'aide des diagrammes: a) $\Delta - \sigma_a$ (déplacement de l'extrémité libre de la barre-effort axial en barre); b) $\Delta - f$ (déplacement de l'extrémité libre de la barre-fréquence); c) $\Delta - \nu$ (déplacement de l'extrémité libre de la barre-decrément logarithmique de l'amortissement ν).

2.1. Mesurements statiques

Dans les fig. 2 et 3 sont présentés une série de résultats obtenus sur des éprouvettes en béton léger, en but de comparaison. Ainsi, la fig. 2 représente les résultats moyens obtenus sur des éprouvettes armées de $\varnothing$ 16, ayant des longueurs d'adhérence $l=15\varnothing$ et $l=20\varnothing$, et la qualité du béton léger B 300. Aux éprouvettes en béton lourd on peut observer une certaine délimitation de la zone des diagrammes $\sigma_a - \Delta$ représentées, indiquant

avec une suffisante clarté la bien connue nature de la rupture par adhérence : premièrement a lieu la destruction de l'adhérence normale (l'adhésion) après laquelle intervient l'épuisement de la butée du béton dans les aspérités de l'armature, suivit, sur une vaste zone de la diagramme, d'un déplacement empêché de la barre aux augmentations réduites des efforts, fait qui prouve la présence du phénomène de frottement.

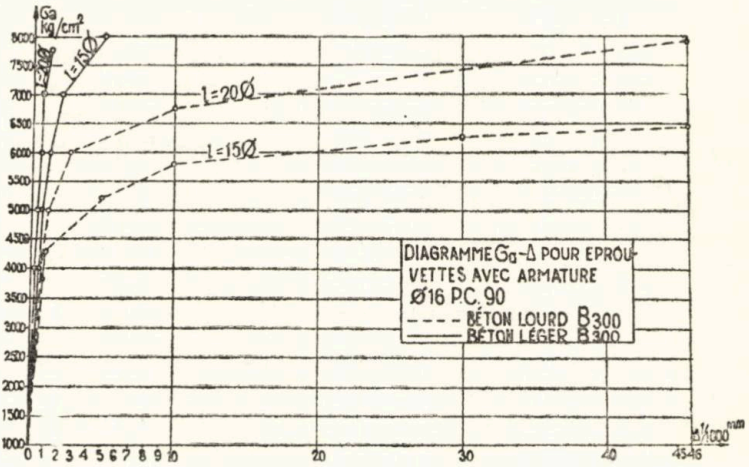


Fig. 2. — Les diagrammes $\sigma_a - \Delta$ aux éprouvettes à barres Ø 16 et à une longueur d'enrobement de 15 Ø et 20 Ø, en béton léger et béton lourd.

Aux éprouvettes en béton léger la situation se présente sous un autre aspect ; ainsi, jusqu'aux efforts en acier d'environ 6 000 kgf/cm² et aux déplacements de l'extrémité libre de la barre de 0,75 ... 1,5 μ, la destruction de l'adhérence tangentielle est évidente ; par la suite, depuis les efforts en acier de 6 000 kgf/cm² jusqu'aux efforts de 7 800 ... 8 000 kgf/cm², correspondant aux déplacements de l'extrémité libre de 1,5 ... 5 μ, a lieu l'épuisement de l'adhérence tangentielle en totalité. On observe dans cette dernière portion, avec clarté, l'absence de la zone de glissement empêché de la barre en béton ; la barre est arrachée sans qu'elle rencontre de résistance de la part du béton, quand on atteint les résistances limite ; on remarque toutefois de très petits glissements de l'extrémité libre de la barre.

Par comparaison, on peut observer pour les deux sortiments de béton les caractéristiques suivantes :

a) le niveau des efforts où se déclare la destruction de différents états de l'adhérence est plus haut au béton léger qu'au béton lourd de la même qualité ;

b) au cas du béton léger le scellement est compromis presque sans mettre en évidence le phénomène de frottement entre la barre et le béton disloqué comme suite à la rupture par butée dans les aspérités de l'armature ;

c) au cas du béton léger on a enregistré des glissements de l'extrémité libre de la barre jusqu'à la fin de l'essai, plus petits qu'au cas du béton lourd.

Ces observations suggèrent le fait que l'apparition en premier lieu de la microfissuration et ensuite de la fissuration interne autour de la bare enrobée dans le béton léger, indiquent la rupture presque immédiate de l'adhérence. Mais, d'autre part, on signale qu'au cas du béton léger ce phénomène a lieu aux efforts supérieurs à ceux qui apparaissent au cas du béton lourd ; par contre, dans le béton lourd la capacité de résistance se maintient (plus réduite) même après l'apparition de la rupture par butée, comme résultat de l'action du frottement qui, dans le béton léger, pratiquement ne se manifeste point (on a établi, pour le moment, les résultats seulement pour le béton de qualité B 300 et B 400).

Les diagrammes présentées dans la fig. 2 on été tracées à la fin des mesurements seulement statiques.

2.2. Mesurements dynamiques

On présente dans la fig. 3 les diagrammes résultées comme suite tant des mesurements statiques que des mesurements des valeurs dynamiques (f et ν) aux éprouvettes en béton léger et en béton lourd de qualité B 300,

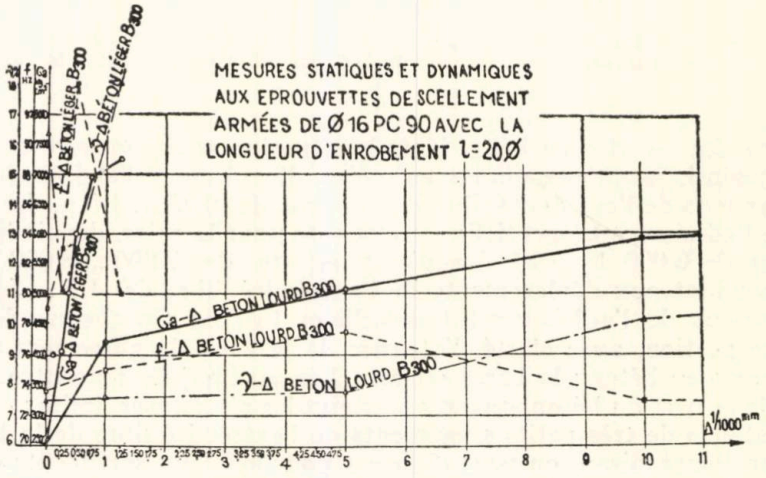
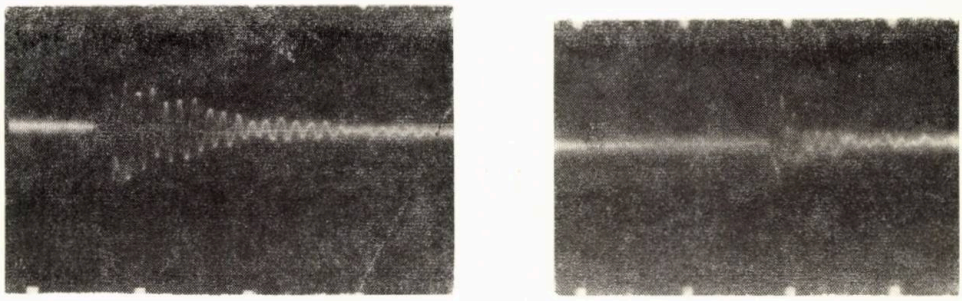


Fig. 3. — Mesures statiques et dynamiques aux essais de scellement des barres Ø 16 PC 90 à une longueur d'enrobement $l = 20\ Ø$.

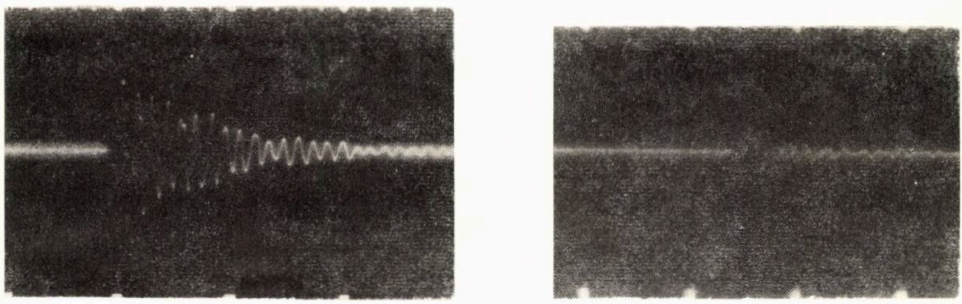
chacune ayant enrobée une barre $\varnothing$ 16 PC 90, à longueur d'adhérence $l = 20\ \varnothing$.

On a constaté qu'il existe une bonne concordance entre les mesurements effectuées par voie dynamique, par impulsions de moindre intensité appli-



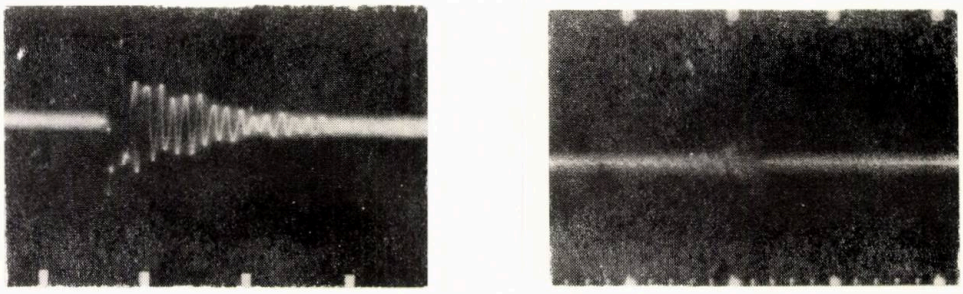
a *b*

Fig. 4. — Enregistrements des caractéristiques dynamiques au début de l'essai. *a* — béton lourd, *b* — béton léger.



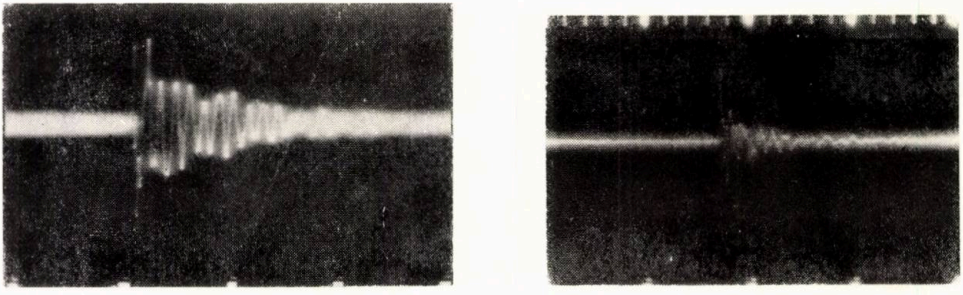
a *b*

Fig. 5. — Enregistrements des caractéristiques dynamiques à peu près avant le glissement de la barre. *a* — béton lourd, *b* — béton léger.



a *a*

Fig. 6. — Enregistrements des caractéristiques dynamiques prises au début du glissement. *a* — béton lourd, *b* — béton léger.



b *b*

Fig. 7. — Enregistrements des caractéristiques dynamiques prises à la fin de l'essai. *a* — béton lourd, *b* — béton léger.

qués aux éprouvettes et les mesurements enregistrés par voie mécanique, avec la différence que le degré de précision du saisissement des phénomènes spécifiques de l'adhérence et des limites séparatrices augmente beaucoup. Dans la fig. 3 on peut observer clairement les phénomènes qui suivent.

A) *Eprouvettes en béton lourd*

a) La fréquence f augmente avec 5% environ jusqu'à une déformation de glissement d'environ 5 μ de l'extrémité non chargée de la barre et le pourcentage d'amortissement critique ν en cet intervalle est maintenu à une augmentation relativement petite de 3% environ, prouvant le fait que le degré d'encastrement de l'éprouvette, considérée poutre en porte-à-faux, augmente. Commençant par la déformation de glissement de 5 μ jusqu'à 10 μ environ, considérée en général aujourd'hui comme le début du glissement de la barre en béton, la fréquence baisse brusquement avec 9% environ, et le pourcentage d'amortissement critique augmente brusquement avec 28%.

b) Ensuite, sur la zone d'action du frottement, la fréquence est maintenue avec une faible diminution et le decrément logarithmique de l'amortissement croît légèrement jusqu'au commencement de la dislocation de la barre, quand la fréquence diminue de beaucoup, pendant que le decrément croît intensément (la dissipation d'énergie dans l'éprouvette augmente aussi en très grande mesure).

B) *Eprouvettes en béton léger*

a) Les valeurs de la fréquence f et de l'amortissement ν sont sensiblement plus grandes qu'au cas des éprouvettes en béton lourd.

b) Jusqu'à un glissement d'environ 0,5 μ du bout libre de la barre la fréquence f présente un accroissement presque constant, d'environ 27%; en échange, le decrément logarithmique de l'amortissement ν diminue d'environ 50% jusqu'à un glissement du bout libre de la barre de seulment 0,25 μ.

c) Depuis un glissement de 0,5 μ et jusqu'à la rupture des éprouvettes, qui a lieu à un glissement d'environ 1,25 ... 1,5 μ, la fréquence f diminue continuellement avec 18% environ; mais le decrément logarithmique commence à augmenter continuellement à partir d'un glissement de 0,25 μ et jusqu'à la rupture (1,25 ... 150 μ) avec 63% environ.

On remarque que la variation des valeurs du decrément logarithmique de l'amortissement ν (dissipation d'énergie dans la masse des éprouvettes) est plus accentuée que la variation des valeurs de la fréquence f.

Dans les fig. 4 et 5 on présente des enregistrements caractéristiques dès le début de l'expérimentation (fig. 4, cas du béton lourd et fig. 5, cas du béton léger). La fig. 6 (béton lourd) et la fig. 7 (béton léger) présentent les enregistrements caractéristiques prélevés au moment précédant le glissement de la barre, pendant que les fig. 8 (béton lourd) et 9 (béton léger) présentent les enregistrements qui suivent immédiatement le début du glissement marqué de la barre en béton. Les fig. 10 (béton lourd) et 11

(béton léger) présentent des enregistrements lors de la dislocation des barres en béton.

À l'aide des valeurs de ν et f on met en évidence la fait que la destruction de l'adhérence normale et de celle tangentielle, comme suite à la microfissuration et à la fissuration autour de la barre, apparaît plus tot que celle qu'on obtiendrait des mesurements mécaniques ; on observe, en même temps, qu'au cas du béton léger les accroissements des valeurs f et ν sont beaucoup plus amples qu'au cas du béton lourd.

3. Conclusions

De l'analyse des résultats obtenus lors des expérimentations on peut dégager quelques conclusions importantes pour le problème d'élucider le phénomène de coopération entre le béton léger de qualité supérieure B 300 et les armatures PC 90.

1. Le niveau élevé des efforts en acier, respectivement de ceux d'adhérence jusqu'à la rupture, au cas des armatures PC 90 enrobées en béton léger, prouve le fait qu'elles puissent être bien employées comme armature prétensionnée dans le béton léger précontraint.

2. Les armatures PC 90 — à un diamètre jusqu'à 16 mm — à profil périodique, ont un scellement suffisant dans le béton léger — à une longueur d'enrobement de $l = 20\ \varnothing$.

Pour de plus grands diamètres il est nécessaire de prendre des mesures spéciales.

3. On a observé l'effet extrémement réduit du frottement entre la barre et le béton léger fissuré qu'il entoure, après l'épuisement de l'effet de la butée, ce qui suggère le fait qu'aux éléments en béton léger précontraint il faut accorder une attention particulière à l'état limite de fissuration ; on pourrait croire que dans une première phase, ces éléments doivent être considérés seulement dans les catégories I et II de fissurabilité.

4. La sensibilité et la précision de détermination des phénomènes d'adhérence par la voie de l'enregistrement des caractéristiques dynamiques des éprouvettes au cours de l'expérimentation imposent cette méthode comme une des plus indiquée dans l'étude de l'adhérence des barres dans l'essai de scellement.

Reçue le 26 XII 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Béton armé

BIBLIOGRAPHIE

1. Capatu C., *Anwendungsmöglichkeiten der Aufzeichnungsvorrichtungen für dynamischen Kennwerte der Prüfkörper, zum Haftungsstudium der einbetonierten Stahlstäbe.* Diskussionsbeitrag, RILEM Symposium, Stuttgart, 1968.

2. Capatu C., Mihul A., Diaconu D., Cuciureanu A., *Some Posibilities to Use the Installations of Dynamical Characteristics Recording of the Specimens in the Study of the Inbedded in Concrete Steel Bar Bond.* Bulet. Inst. polit. Iași. 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4.*

ADERENȚA BARELOR CU DIAMETRU MARE DE TIP PC 90 (CU PROFIL PERIODIC ÎN BETON DE GRANULIT

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele experimentale obținute la încercările de aderență a barelor cu diametru mare (cu rezistențe ridicate) în betoanele ușoare, comparîndu-le cu aderența aceloraşi tipuri de armături cu betoanele grele de aceleași mărci (epruvetele fiind realizate în aceleași condiții). Se ajunge la următoarele concluzii:

1. Nivelul ridicat al eforturilor din oțel, respectiv al eforturilor de aderență, pînă la cedare, în cazul armăturilor PC 90 înglobate în beton ușor, dovedește faptul că pot fi utilizate ca armături pretensionate în betonul ușor precomprimat.

2. Pînă la diametrul de 16 mm armăturile PC 90 cu profil periodic îmbunătățit au o ancorare suficientă în betonul ușor la o lungime de aderență $l = 20$ Ø. Pentru diametre mai mari sînt necesare măsuri speciale de ancorare.

3. A fost observat efectul extrem de redus al frecării dintre bară și betonul ușor fisurat din jurul ei, în urma compromiterii încleștării. Acest lucru sugerează faptul că, la elementele din beton ușor precomprimat, trebuie să se acorde o atenție deosebită stării limită de fisurare; s-ar părea că, într-o primă fază, aceste elemente trebuie considerate numai în categoriile I și II de fisurabilitate.

4. Sensibilitatea și precizia determinării fenomenelor de aderență pe calea înregistrării caracteristicilor dinamice ale epruvetelor, în cursul experimentării, impun această metodă ca una dintre cele mai indicate pentru studiul aderenței barelor în proba de smulgere.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Schema de aderență a barelor și dispozitivele de măsurare a deplasărilor.

Fig. 2. — Diagramele $\sigma_a - \Delta$ pentru epruvetele din bare cu ∅16 și lungimea de aderență 15 Ø și 20 Ø, din beton ușor și beton greu.

Fig. 3. — Măsurători statice și dinamice la încercările de aderență a barelor Ø 16 PC 90 cu lungimea de aderență $l = 20$ Ø.

Fig. 4. — Înregistrarea caracteristicilor dinamice la începutul încercărilor. *a* — beton greu, *b* — beton ușor.

Fig. 5. — Înregistrarea caracteristicilor dinamice cu puțin înainte de alunecarea barei. *a* — beton greu, *b* — beton ușor.

Fig. 6. — Înregistrarea caracteristicilor dinamice la începutul alunecării. *a* — beton greu, *b* — beton ușor.

Fig. 7. — Înregistrarea caracteristicilor dinamice la sfîrșitul încercărilor. *a* — beton greu, *b* — beton ușor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

D. C. 624.014.7

THE APPEARANCE AND DEVELOPMENT OF THE BUCKLED FORMS OF THE COMPRESSED THIN-WALLED MEMBERS FROM ALUMINIUM ALLOYS

BY

GH. MĂRMUREANU

The study of buckling, in all respects, is a problem of the first importance in structures design. It was studied the appearance and development of the longitudinal half-waves. The experiements [1]) were made on cold-formed thin-walled columns from aluminium alloys — 6061-T6. Cross sections are shown in Fig. 1.

In contrast with simple columns, the elastic rectangular plates, which are supported on all edgess, may carry considerable load beyond their buckling load. This make to say that the buckled form of a plate is stable. Under some conditions it may be advantageous to take into account the post-bucling strength of the plates.

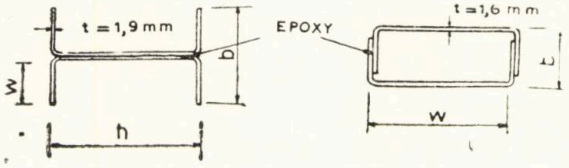


Fig. 1. — Cross sections.

On the theoretical side, the problem is difficult one because the possibility of a change of buckled mode must be considered and on the other side, flat plates show that initial geometric imperfections play an important role in buckling behaviour. The experiments made on rectangular plates by W. T. Koiter [1], M. Stein [2], J. P. Benthem [3], K. Mar-

[1]) The experiments were made at Cornell University, Department of Structural Engineering, Ithaca, New York, U.S.A.

guere and E. Treffz [4], A. Chajes [5], loaded in edge compression, show that as the load is increased beyond the initial buckling load, the buckled form undergoes gradual modification. For example, on column number B 5 (box section with $W/t = 70.65$, slenderness ration of 33.11, and the length of 50 cm.), it has been found one half-wave for $P = 90.6$ kgf., two half-waves for $P = 2725$ kgf., and five half-waves for $P = 5636$ kgf. The critical buckling load was determined by strain reversal method, and its value is $P_{cr} = 4\,000$ kgf.

The bifurcation of equilibrium occurs in elastic structures, if so-called fundamental state of equilibrium I (Fig. 2), obtained from the undeformed configuration of the structure by displacements which are continuously differentiable functions of the external load, ceases to be stable at the critical load. This bifurcation phenomenon is governed completely by the stability or instability of equilibrium at the critical bifurcation point B itself, in agreement with Poincaré's discussion of bifurcation phenomena in systems with a finite number of degrees of freedom.

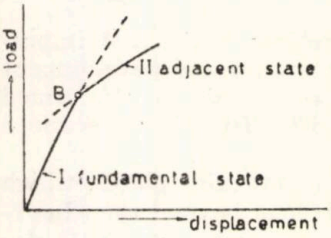


Fig. 2. — Bifurcation of equilibrium.

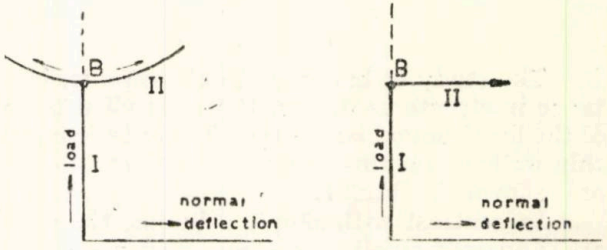


Fig. 3. — Adjacent configurations for plates (*a*) and columns (*b*).

In the case of flat plates, the adjacent state of equilibrium, ther is only for loads which are bigger than the critical load, and the equilibrium in the adjacent state is always stable in the immediate vicinity of the bifurcation point (fig. 3*a*), in contrast to columns (Fig. 3*b*). This stability is the fundamental reason for the capability of flat plates to carry loads in the post-buckling range.

The behaviour of flat plates in compression is analogous to the elastic post-buckling of a compressed column supported laterally in a non-linear elastic medium. Let us suppose that the plate buckles into m longitudinal half-waves, then on continued compression of the plate ther is a minor modification of the lateral and longitudinal form of deformation in the early stages of post-buckling. A major change of buckled form may occur when the deformed state corresponding to m longitudinal half-waves becomes unstable ; at the corresponding compressive load, a stable state with $m + 1$

longitudinal half-waves may exist, there is the possibility of a dynamic snap into this new buckled form. This behaviour may lead to discontinuities in the load-contraction relationschip for the plate (fig. 8).

The model is a column, which consists of three rigid hinged links, connected by linear torsional springs (C) and supported along the length by non-linear extensional springs (Fig. 4), having force F. In fact, the non-linear springs represent plate membrane stiffness. The force F is proportional to the cube of nonlinear springs displacement, egal with W, that is, $F = KW^3$. The strain energy in a spring is given by the expression $\int_0^W F dW$.

The potential (strain) energy of the non-linear springs E_1, is:

$$E_1 = \int_0^{W_1} KW^3 dW + \int_0^{W_2} KW^3 dW + \int_C^{\frac{W_1+W_2}{2}} K_1 W^8 dW,$$

i. e.

$$E_1 = \frac{K}{4}(W_1^4 + W_2^4) + \frac{k_1}{4}\left(\frac{W_1 + W_2}{2}\right)^4. \tag{1}$$

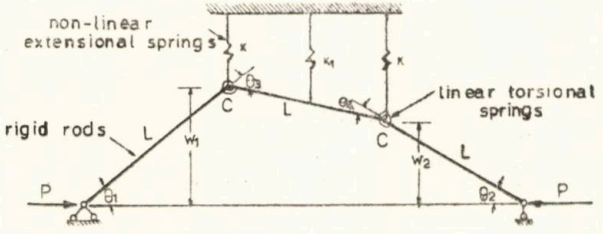


Fig. 4. — The Stein model.

The deflections are small when compared with the length of the column, we have:

$$\theta_1 = \frac{W_1}{L},\quad \theta_2 = \frac{W_2}{L},\quad \theta_3 = \frac{2W_1 - W_2}{L},\quad \theta_4 = \frac{2W_2 - W_1}{L}.$$

The potential (strain) energy of the torsional springs E_2 is:

$$E_2 = \frac{C}{2}\left[\left(\frac{2W_1 - W_2}{L}\right)^2 + \left(\frac{2W_2 - W_1}{L}\right)^2\right]. \tag{2}$$

The shortening Δ of the column is:

$$\Delta = L\{3 - [\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos(\theta_3 - \theta_1)]\} \tag{3}$$

and, with the assumption of small deflections, the shortening Δ is:

$$\Delta = \frac{1}{2L}[W_1^2 + W_2^2 + (W_1 - W_2)^2]. \tag{3'}$$

The potential energy E_3 of the load P is:

$$E_3 = -\frac{P}{2L}[W_1^2 + W_2^2 + (W_1 - W_2)^2]. \tag{4}$$

It is more easily to express W_1 and W_2 in terms of a and s, according to $a = (W_1 + W_2)/2$, $s = (W_1 - W_2)/2$.

It is observed than when $s = 0$ the deflections are symmetric, and when $a = 0$, the deflections are antisymmetric. In new notation, we have:

$$E_4 = \frac{K}{2}(a^3 + 6a^2s^2 + s^4) + \frac{K_1a^4}{4}, \tag{5}$$

$$E_2 = \frac{C}{L^2}(a^2 + 9s^2), \tag{6}$$

$$E_3 = -\frac{P}{L}(a^2 + 3s^2). \tag{7}$$

For stabil equilibrium state, the variation of the total potential energy of the system must vanish, and the second variation must be positive:

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial a}\delta a + \frac{\partial E}{\partial s}\delta s = 0, \quad \delta^2 E > 0.$$

Since the variation of a and s are arbitrary, we may have $\partial E/\partial a = 0$, $\partial E/\partial s = 0$.

The conditions for buckling are:

$$\begin{cases} a\left[K(a^2 + 3s^2) + \dfrac{K_1}{2}a^2 + \dfrac{C}{L^2} - \dfrac{P}{L}\right] = 0, \\ s\left[K(3a^2 + s^2) + 9\dfrac{C}{L^2} - 3\dfrac{P}{L}\right] = 0. \end{cases} \tag{8}$$

There are the following solutions for a and s:

$$s = 0, \quad a^2 = \frac{2C}{L^2K}\,\frac{PL/C - 1}{2 + K_1/K}, \tag{i}$$

(ii) $$a=0, \quad s^2=\frac{3C}{L^2K}\left(\frac{PL}{C}-3\right).$$

There is also a possible third solution where neither a nor s is zero:

(iii) $$a^2=\frac{4C}{L^2K}\,\frac{4PL/C-13}{16-K_1/K}, \qquad s^2=\frac{3CK_1}{L^2K^2}\,\frac{4K/K_1+3-PL/C}{16-K_1/K}.$$

The form (iii) gives the transition path between (i) and (ii), and the deflections are neither symmetric nor antisymmetric. Real values of a and s and, of course, of the deflections W_1 and W_2 are:

a) for first solution (i): $PL/C > 1$;

b) for second solution (ii): $PL/C > 3$;

c) for third solution (iii): $4K/K_1 + 3 > PL/C > 13/4$ for $K_1 < 16K$; $13/4 > PL/C < 4K/K_1 + 3$ for $K_1 > 16\,K$.

The second variation of the potential energy is:

$$\delta^2E=\frac{\partial^2E}{\partial a^2}(\delta a)^2+2\frac{\partial^2E}{\partial a\,\partial s}(\delta a)(\delta s)+\frac{\delta^2E}{\partial s^2}(\delta s)^2>0.$$

If the calculations are made, it is found the following ranges of stability:

a) for $s=0$: $1 < PL/C < 4K/K_1 + 3$;

b) for $a=0$: $PL/C > 13/4$;

c) for $a \neq 0$ and $s \neq 0$: $13/4 > PL/C > 4K/K_1 + 3$.

The results are shown in Fig. 5, for several values of K, with stable and unstable portions indicated.

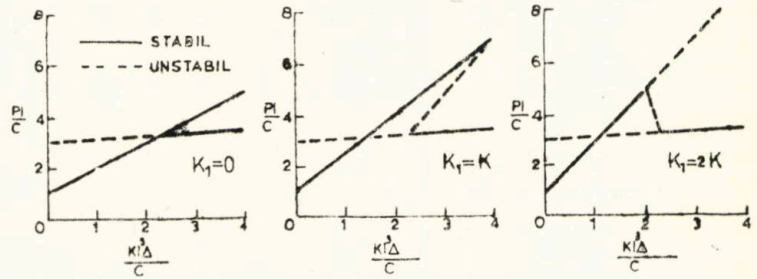


Fig. 5. — Load-shortening curves for controlled load.

The line originating at $PL/C = 1$, represents the symmetric equilibrium, the line originating at $PL/C = 3$, represents the antisymmetric equilibrium, and the transition line represents the quilibrium configuration which is neither symmetric nor antisymmetric.

In the main case, it is considered the schematic diagram in Fig. 6, for $K_1 = 2K$. The column first buckles, at A, into a symmetric buckled pattern, AB, and $s = 0$. As the shortening increases, the load supported by the column increases up to the secondary buckling load B, which occurs at the intersection of the transition curve BC, $s \neq 0$, and $a \neq 0$, and the symmetric curve, AB. Now, the column is seeking a stable equilibrium configuration and, it will change the buckle pattern abruptly from the symmetric, AB, to the antisymmetric, CD, form. This is made at a constant load which was observed in the author's experiments. The end dial gage stopped, in each case, between 5 and 15 seconds. At unloading, the antisymmetric pattern is stable only for ED line, after the point E is reached, there is again an abrupt change in buckle pattern, at constant load, back into the symmetric form. If the transition path from the curve for symmetric buckling to that for antisymmetric buckling shows an increasing load, then the transition curve is stable, otherwise, is unstable.

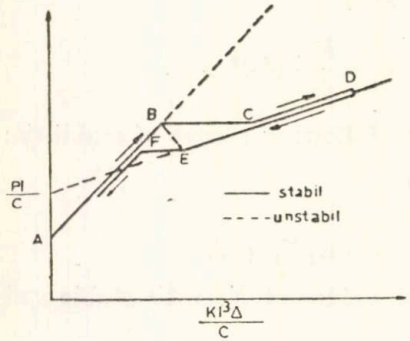


Fig. 6.— Schematic diagram of loading and unloading.

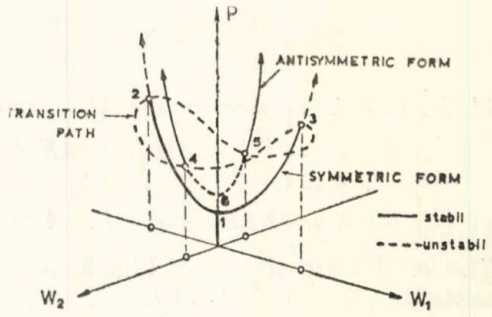


Fig. 7. — Equilibrium paths.

For a better understanding of these aspects, the form of the transition path can be seen in Fig. 7, which shows the variation of W_1 and W_2 with load P.

The post-buckling equilibrium path for the solutions (i) and (ii) above consist of parabolas. The critical loads for these two forms of buckling correspond to points *1* and *6* in Fig. 7. Since the point *1* represents the lower critical load, buckling occurs first in the symmetric mode and, the model remaines stable until it reaches the point *2* or *3*. An unstable transition path there is along-line *2*, *3*, *4* and *5*, when the model buckles to the antisymmetric mode, which is stable above points *4* and *5*.

An experimental investigation was carried out on sixteen short thin-walled compression members. These were made of two channels placed back to back to have the cross sections from Fig. 1. The flat width to thick-

ness ratio of the flanges ranged from 10 to 76.5. The best results was found on column B 5. Out of plane waving measurements were made by means of a dial gage mounted on a bar. The dial gage, after, that, was moved along the column. The shortenings of columns were measured by means of a special dial gage of 0.0001 mm. precision. It was observed during of the test that the dial gage, at one time, has started to move slower. Some time later it stopped between 5 and 15 seconds, after that it jumped suddenly tens of divisions. Round about the buckling load, the dial gage stopped about 15 seconds. Stoppings were observed at 2 340 kgf., 3 150 kgf., 4 275 kgf., and at 4 893 kgf., while the buckling load is $P_{cr.} = 4\,000$ kgf. This corresponds, respectively, the jump from *1* to *2*, from *2* to *3*, from *3* to *4*, and from *4* to *5* half-waves. It was observed, also, minor changes in buckled form, which consisted in a progresive, gradual modification of a basic buckled form. All this results are shown in Fig. 8.

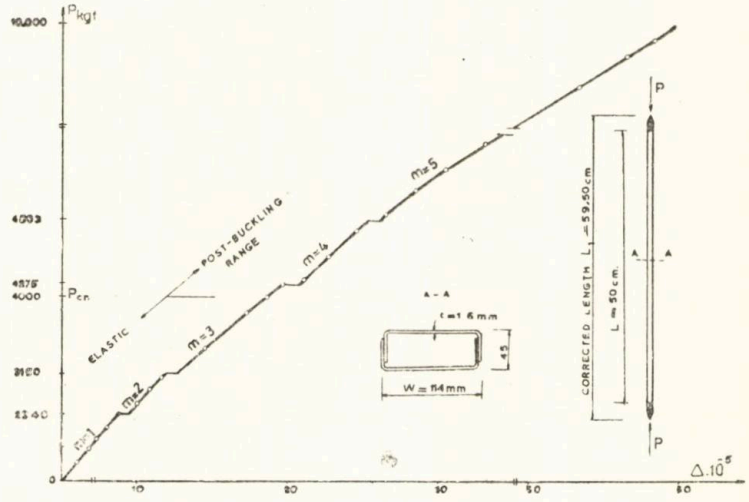


Fig. 8. — Load-shortening curve. Experimental results.

Conclusions

1. The behaviour of the S t e i n 's model is directly analogous to the behaviour of the thin-walled compression members.

2. The minor and major changes in buckled forms, in my opinion, for thin-walled compression members are possible, and it was observed this. The non-linear extensional springs represent the non-linear restraint of stretching of the plate middle surface.

3. Of the first importance is the work at the mechanical testing machine. All specimens were tested in the same 13 600 kgf. (30 000 lb.) Tinius-Olsen testing machine. The rate of loading was as low as was practical, being on the order of 0.025 cm. per minute, especialy, in postbuckling range.

Received the 20 XII 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Roads and Bridges

REFERENCES

1. Koiter W. T., *Introduction to the Post-Buckling Behaviour of Flat Blates.* Colloquium on the post-buckling behaviour of plates used in metal structures, University of Liège, Belgium, 1963.
2. Stein M., *The Phenomenon of Change in Buckle Pattern in Elastic Structures.* NASA, Technical Report *R—39*, 1959.
3. Benthem J. P., *The Reduction in Stiffness of Combinations of Rectangular Plates in Compression after Exceeding the Buckling Load.* National Aeronautical Research Institute, Amsterdam, NLL—TR S *539*, 1959.
4. Marguere K., Trefftz E., *Über die Tragfähigkeit eines langsbelasteten Plattenstreifens nach Überschreiten der Beullast.* ZAMM, 1937, **17.**
5. Chajes A., *Stability Behaviour Illustrated by Simple Models.* J. of the Struct. Div., Proc. of the Amer. Soc. of Civil Eng., *ST 6*, June 1969, p. 1153.

APARIŢIA ŞI DEZVOLTAREA SEMIUNDELOR DE FLAMBARE LA STÎLPI CU PEREŢI SUBŢIRI DIN ALIAJE DE ALUMINIU

(Rezumat)

Este prezentat un studiu teoretic şi experimental în legătură cu apariţia şi dezvoltarea semiundelor de flambare în cazul stîlpilor cu pereţi subţiri din aliaje de aluminiu 6061—T 6. Rezultatele arată că după atingerea sarcinii critice de flambaj al pereţilor, există modificări minore şi majore ale semiundelor longitudinale. Trecerea de la m la $m + 1$ semiunde de flambare se face la sarcină constantă şi în mod brusc. Pentru rezolvarea din punct de vedere teoretic a problemei s-a ales modelul lui Stein care dă o reprezentare calitativă bună a fenomenelor observate.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Secţiuni transversale.
Fig. 2. — Bifurcarea echilibrului.
Fig. 3. — Configuraţii adiacente pentru plăci (*a*) şi stîlpi (*b*).
Fig. 4. — Modelul lui Stein.
Fig. 5. — Diagramele sarcină-scurtare pentru sarcina controlată.
Fig. 6. — Diagrama schematică a încărcării şi descărcării.
Fig. 7. — Liniile de echilibru.
Fig. 8. — Diagrama sarcină-scurtare. Rezultate experimentale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

D. C. 528.72 : 609.84

STUDY OF THE DEFORMATIONS ON MODELS BY PHOTOGRAMMETRIC METHODES

BY

IULIAN BARBĂLATĂ, EUGEN POPA and GH. GAVRILOV

Paper presented at the scientific session of the Polytechnic Institute of Jassy, the 28—30-th September 1967

1. General Considerations

The proeblm of studying the building deformations constitutes a permanent preoccupation of the specialists since it is considered to be of paramount importance for elaborating the most judicious and economical building designs. This problem plays an important part in designing on the ground that it uses to the highest possible extent the internal reserves of the material resistance of the building elements and of the complex structures.

The studying of the deformations implies interesting and determinative procedures as far as the hypotheses and the choice of the calculus methods are concerned.

In this respect the numerous data concerning the deformations of the resistance structures obtained by testing on models and sometimes on the natural scale are essential. Thus we make evident the correctness of a calculus method, or, most often, the lack of coincidence between hypotheses and methods on the one hand and reality on the other hand. With a view to determining the deformations of the resistance structures one shall use the best procedures and instruments since these deformations have very small values and the precision required is very high.

Based on such considerations, this study refers to the testing of photogrammetric methods for determining deformations by using models of the resistance structures (used atthe Pediatry Hospital in Jassy).

2. Photogrammetric Determinations

The advantages of the photogrammetric methods in the technical-engineer determinations are common to the quantitative and qualitative photogrammetric determinations, and moreover, there are some specific advantages: a) the operations of recording the phenomena to be tested may be made very quick; b) the determinations may be calculated simul-

taneously for all the points we are interested in (not only for certain points as in the case of the classical methods) or on areas and volumes; c) the determinations may be compared among them at any time on the basis of the recording material (film, plates, etc.), therefore they are a basis for objectively situating phenomena and trials; a basis that may be used for verification and control.

In the case of the deformations, some questions are to be stressed:

a) The possibility of surveying places inaccessible to other procedures since the phenomena are recorded from a distance.

b) The possibility of surveying the deformations of the curbed areas with the highest efficiency.

This study aims at presenting the methodology used for the first time in our country at determining the deformations on models.

It reveals the efficiency of the photogrammetric methods as compared to the classical ones.

In the experimental study there were recorded the deformations of a cassetted floor (the scale of the model being 1/20) under uniformly distributed loads or in the case it was chess like loaded.

For these operations a Huggershoff-Hayde-type phototheodolite was used as an *apparatus of taking photographs* (camera) — the records were made on 13/18 cm plates.

The apparatus is provided with a Tessar-type objective of a high resolutive power (40 ... 50 lines/mm) having the focal distance of 180 mm.

For increasing the precision of the determination the room was previously callibrated. The constants of the room and respectively the elements of interior orientation (the focal distance f and the coordinates X_H and Y_H) of the main point of the photogramma were fixed with a 0.01 mm precision.

The photogrammas were taken in the normal case, that is with the horizontal photographic axis. This thing is claimed by a better exploitation of the restitution apparatus.

As a restitution apparatus there was used a S.M. 4 precision stereometer, which correctors in the 0 position allow its use as a stereocomparator.

As the longitudinal and the transversal parallaxes were given with a precision of 0.01 mm and, by estimation of 0.005 mm, a exploitation of the photogramma in the most favourable conditions was possible.

For fixing the deformations, on the cassetted floor a dense range of signs was applied (amounting to $13 \times 7 = 91$). They were placed on the longitudinal as well as on the transversal directions in comparison with the photographing axis. In certain points some microcomparators for a comparative study were placed (Fig. 1).

For fixing the image scale in the planes where the signs were applied (perpendicular on the photographing direction) some scale signs, rigorously callibrated to the stereocomparator were applied as well.

To render more evident the deformations and to have a permanent control, special twice exposed photogrammas corresponding to the loading phase were taken.

In this way there appeared the differentiated images of the signs, the difference representing just the respective deformation corresponding to the loads.

This procedure was applied both for the loading phases and for the unloading over. A complete image of the behaviour of the cassetted floor loaded in both directions and manners (uniformly distributed and chess like distributed) were obtained.

At the stereocomparator the surveys were calculated in two ways:

a) For the once exposed photogrammas, the surveys were related to the image of the metallic frame where the model (its lower part) was placed.

b) For the twice exposed photogrammas the surveys were made on the direction of the abscissa and of the ordinate between the successive positions of the same landmarks, the images of which appear on one photogramma.

It is remarkable that the surveys made on the twice exposed photogrammas are not viciated by any influence (changing of place, supports, etc.).

The results obtained by using the photogrammetric methode were compared to the data obtained by means of the mechanical methods (microcomparators); the differences were not greater than 3%.

3. Experimental Results

3.1. Uniformly distributed load

Photogramma I (once exposed — Fig. 2), corresponds to zero position, i.e. the unloaded floor.

Photogramma III (once exposed — Fig. 3), coorresponds to the uniformly loaded position, distributed with 472.255 kg, approximatively 570 kgf/m².

Comparative Readings (mm)

	Unloaded	Loaded	Differences
C_3	6.71	7.51	−0.80
F_7	3.16	3.53	−0.37
G_3	2.41	3.37	−0,96
G_7	2.36	2.78	−0.42
H_6	5.01	5.33	−0.32
K_3	4.91	5.93	−1.03

Photogrammetric Determinations (mm)

	Differences	
	Once exposed	Twice exposed
C_3	0.82	0.79
F_7	0.40	0.38
G_3	0.97	0.95
G_7	0.41	0.40
H_6	0.30	0.29
K_3	1.00	0.99

Photogramma II (twice exposed — Fig. 4). The first exposure corresponds to the zero position (unloaded floor); the second one corresponds to the approximatively 570 kg/m² loaded floor.

3.2. Chess-like load

Photogramma IV (twice exposed — Fig. 5). The first exposure corresponds to the zero position (unloaded flor). The second exposure corresponds to the chess-like loaded position (Fig. 6) with 5 areas under a load (hatched) of 281.41 kg.

Comparative Readings (mm)

	Unloaded	Loaded	Differences
C_3	6.76	7.70	−0.94
F_7	3.20	3.73	−0.53
G_3	2.49	2.41	+0.08
G_7	2.40	3.10	−0.70
H_6	5.05	5.47	−0.42
K_3	4.98	5.96	−0.98

Photogrammetric Determinations (mm)

	Differences	
	Once exposed	Twice exposed
C_3	−0.93	−0.90
F_7	−0.55	−0.52
G_3	+0.10	+0.11
G_7	−0.72	−0.73
H_6	−0.40	−0.39
K_3	−0.95	−1.00

Loads on Areas (kg)

Position I		Position II	
1	56.105	*6*	56.010
2	55.955	*7*	56.395
3	56.000	*8*	56.180
4	56.430	*9*	55.810
5	56.920		
Total	281.410	Total	224.395

Photogramma V (once exposed — Fig. 7) corresponds to the chess-like loaded position with 5 areas under a load (hatched) of 281.41 kg.

Photogramma VI (once exposed — Fig. 8) corresponds to zero position, i.e. to the unloaded floor.

Photogramma VIII (once exposed — Fig. 9) corresponds ot the chess-like loaded position with 4 areas under a load (unhatched) of 224.395 kg.

Photogramma VII (twice exposed — Fig. 10). The first exposure corresponds to zero position (the unloaded floor); the second one corresponds to the chess-like loaded position with 4 areas under a load (unhatched) of 224.305 kg.

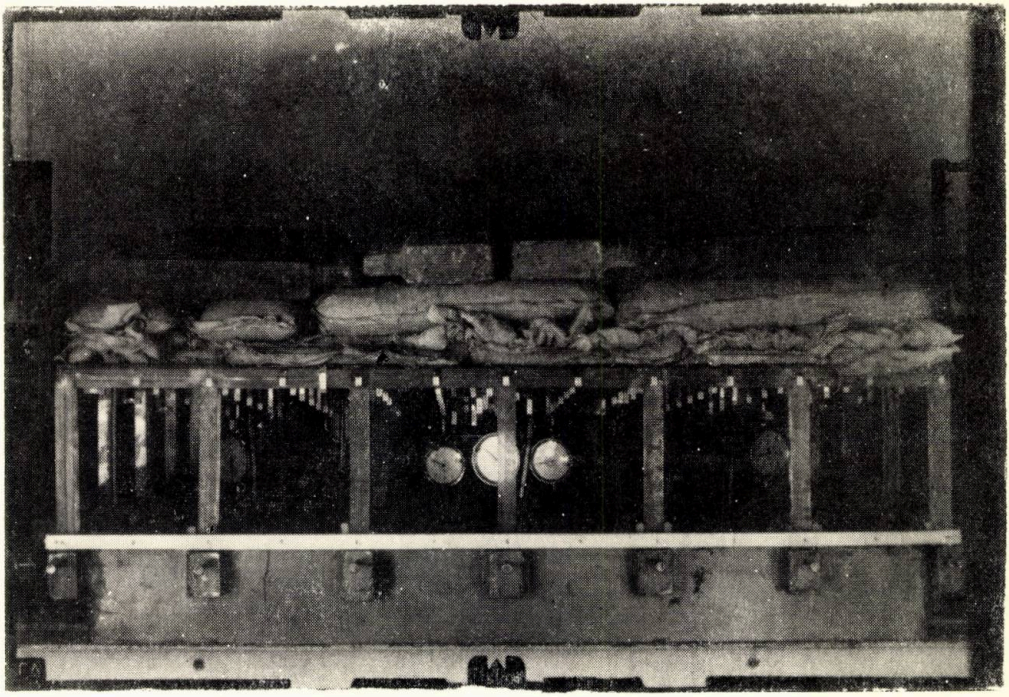


Fig. 1

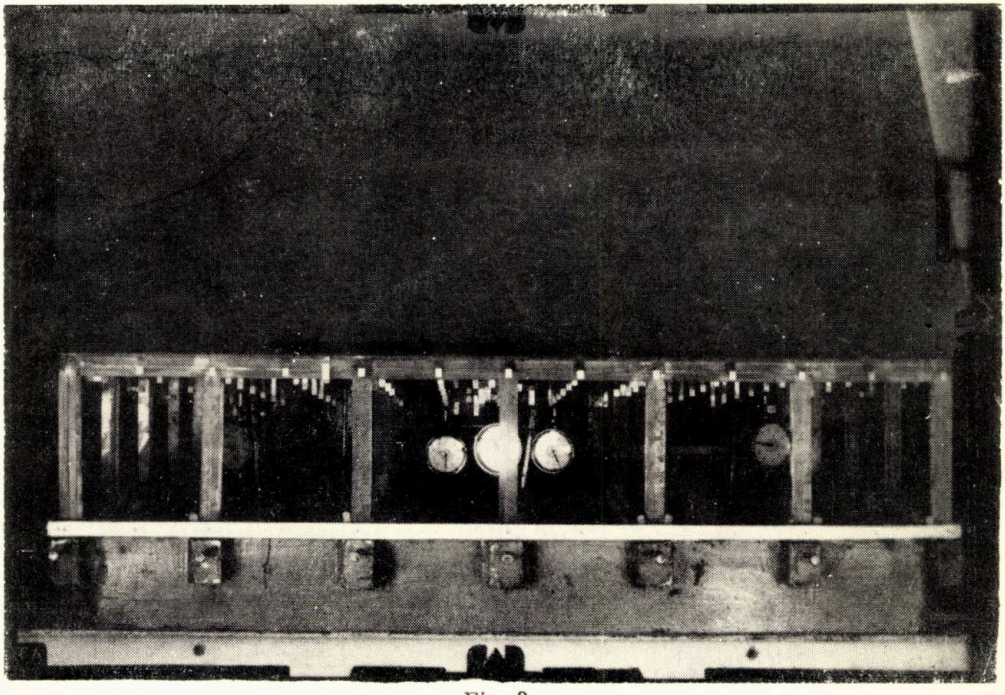


Fig. 2

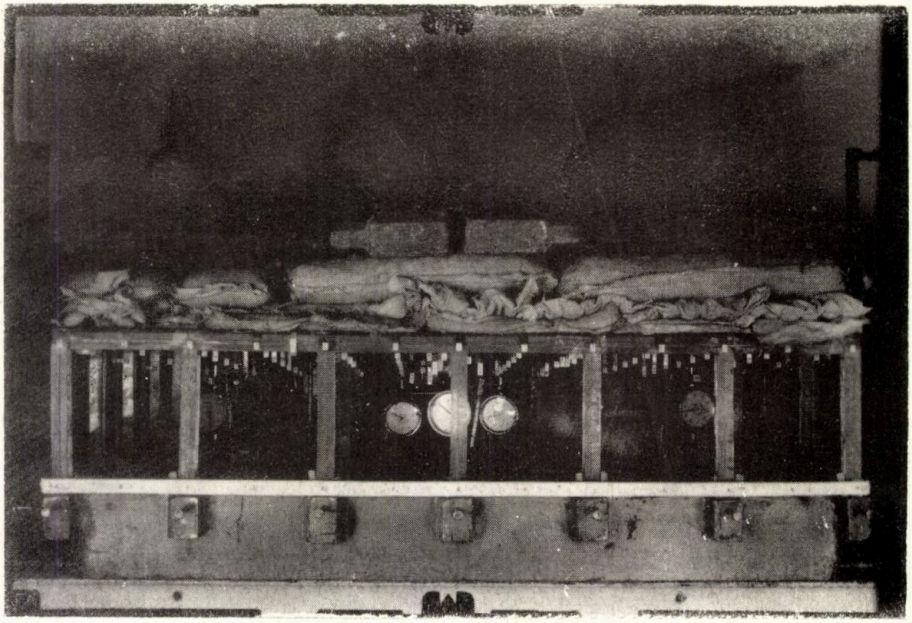


Fig. 3

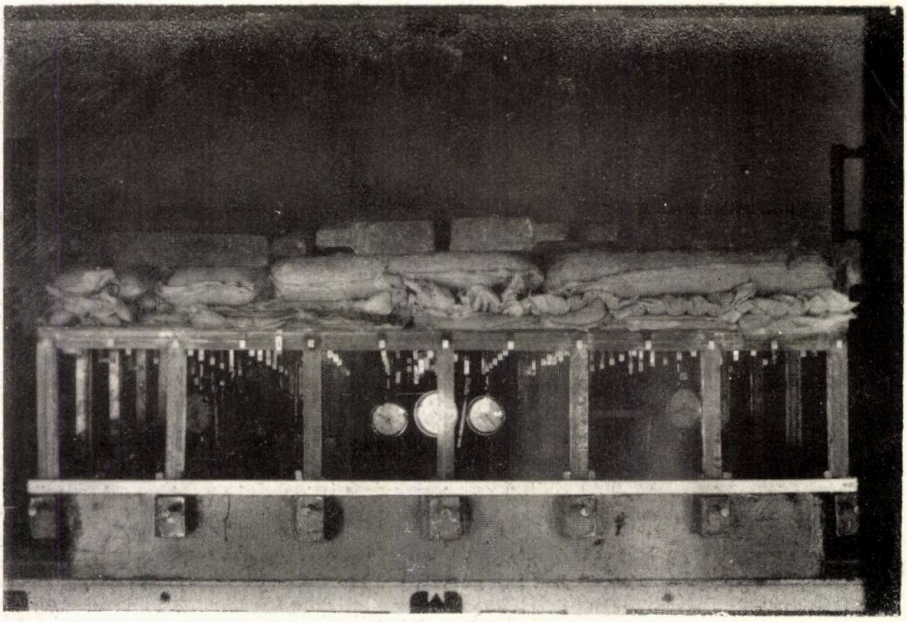


Fig. 4

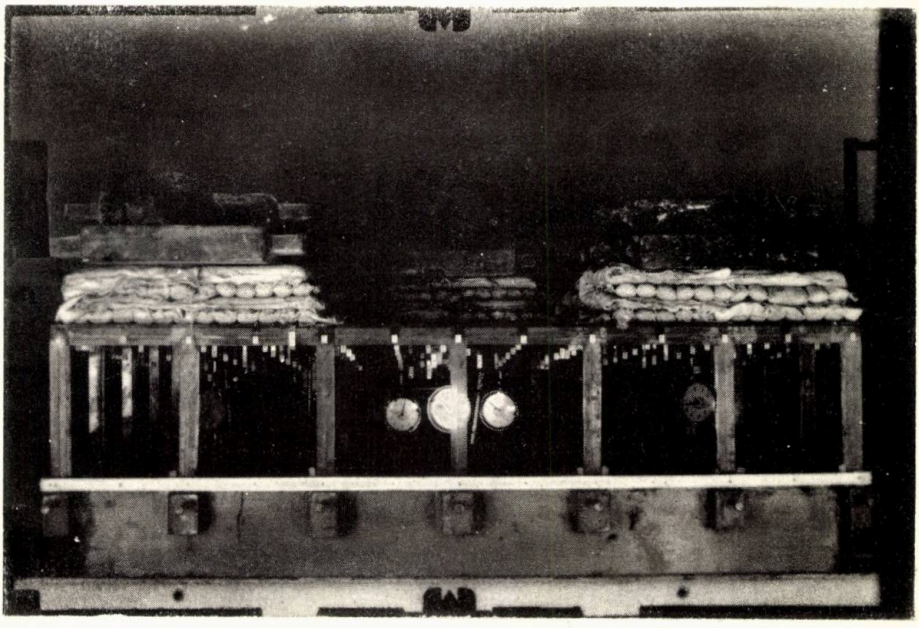


Fig. 5

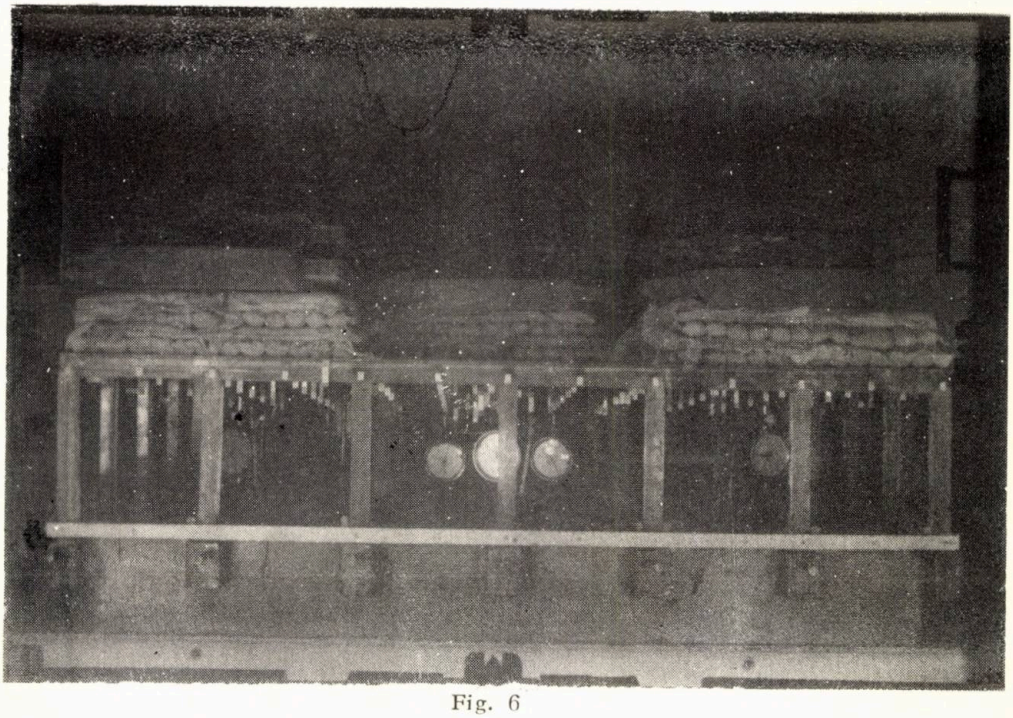


Fig. 6

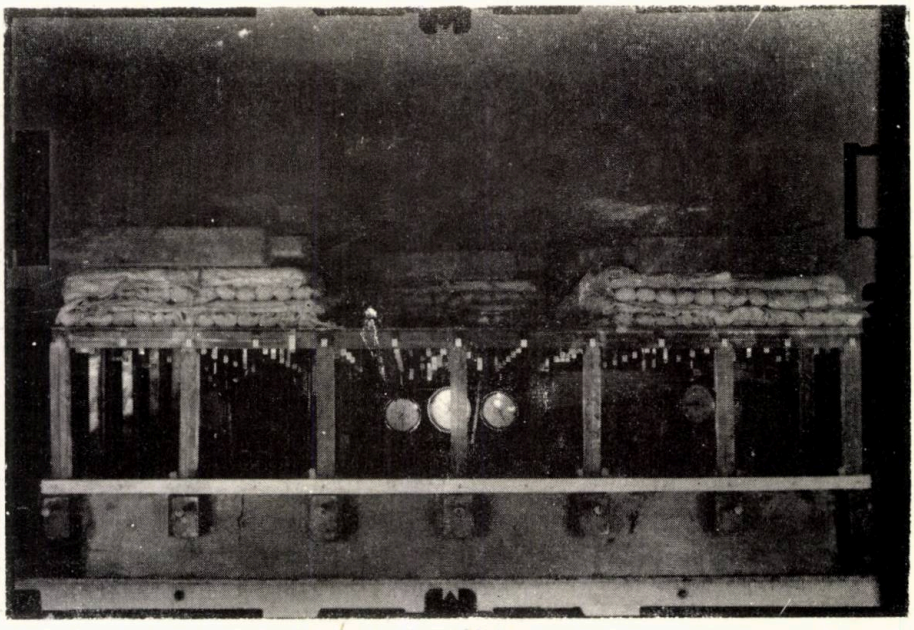


Fig. 7

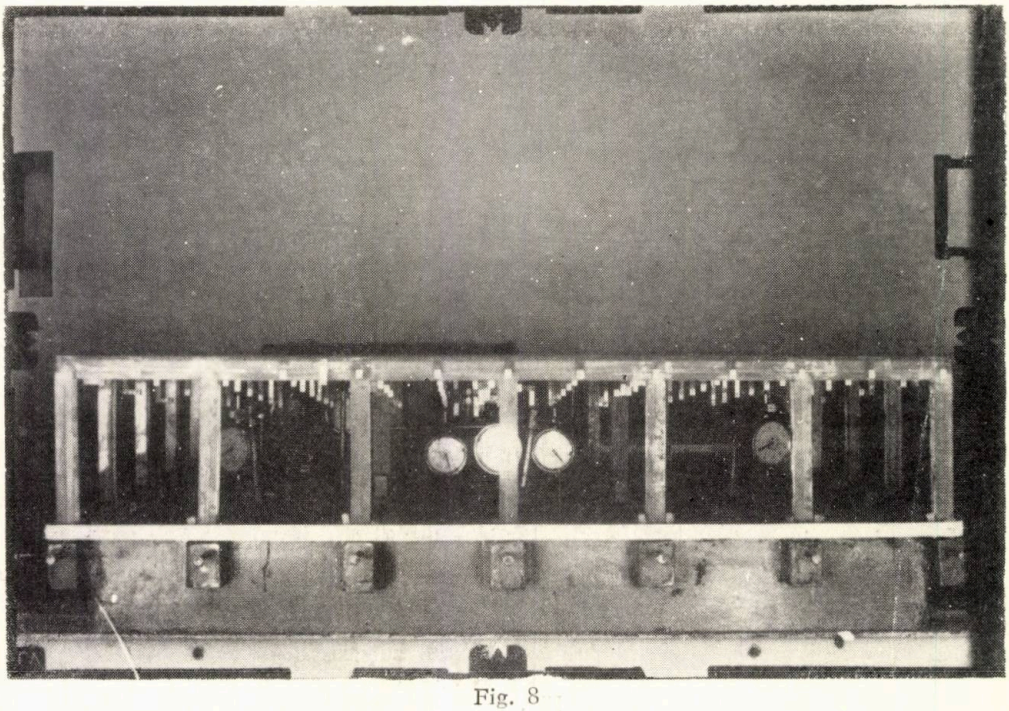


Fig. 8

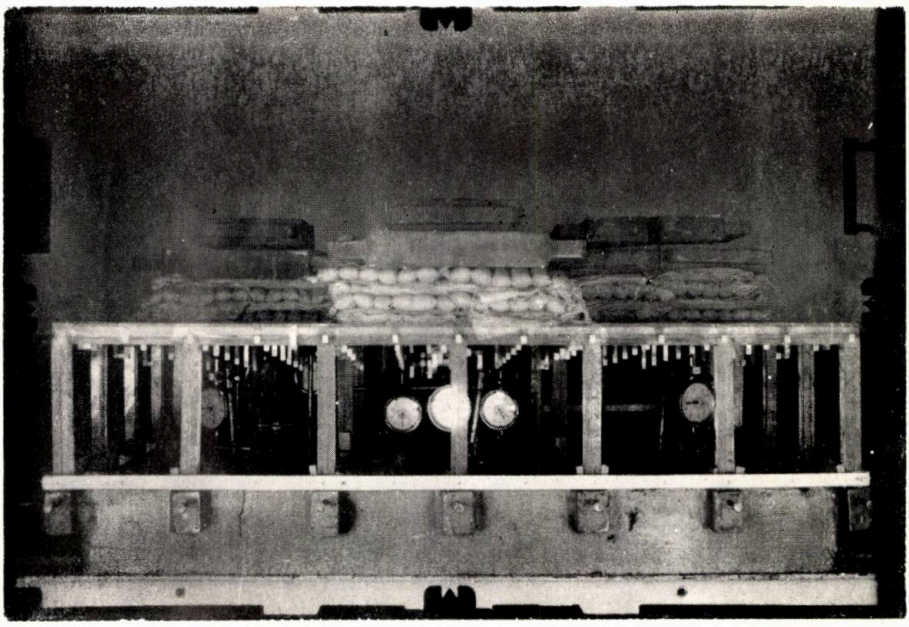


Fig. 9

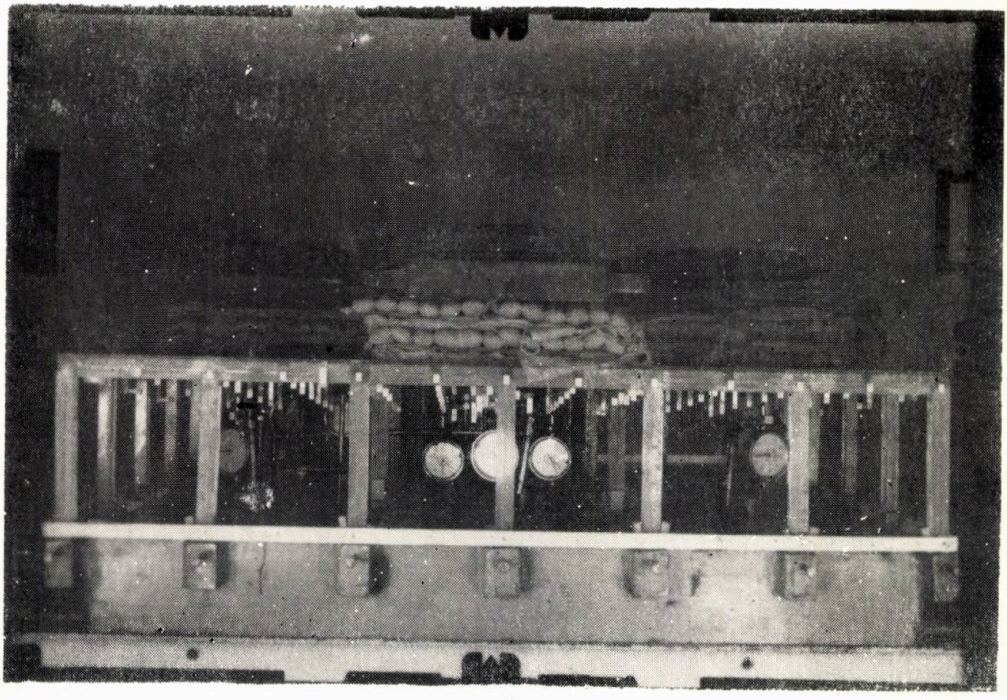


Fig. 10

Comparative Readings (mm)

	Unloaded	Loaded	Differences
C_3	6.79	6.78	+0.01
F_7	3.22	3.06	+0.16
G_3	2.49	3.42	−0.93
G_7	2.42	2.21	+0.21
H_6	5.06	4.97	+0.09
K_3	5.01	4.96	+0.05

Photogrammetric Determinations (mm)

	Differences	
	Once exposed	Twice exposed
C_3	0.00	0.00
F_7	+0.15	+0.17
G_3	−0.95	−0.96
G_7	+0.20	+0.23
H_6	+0.07	+0.10
K_3	+0.05	+0.07

4. Conclusions

The studies and the tests lead to the following conclusions:

1. The use of the photogrammetric methods is very important since the phenomenon was recorded very quickly and thus the real stiuation at a certain moment was obtained. This refers especially to the registering of the deformations at the moment of reaching the respective loading phase. This fact is remarkable because during the period of time necessary to reading the results by some other procedures, the deformation may vary because of the weakening of the acting system.

2. As the phenomena were recorded from a distance without any access to the objective being necessary, the results of the surveys may be estimated as being the most objective and real. This is an important thing, too, if we consider the fact that some errors may appear because of the way the mechanical surveying instruments are placed.

3. The photogrammetric surveys were extinguished not only to isolated points (the case of the other procedures, but also to the whole area of the floor, a fact which permit that the complete deformation phenomenon to be studied.

4. The surveys made by means of the stereocomparator could be repeated for each case separately (once exposed or twice exposed photogrammas) in different testing phases. Thus we obtain the most probable values of the deformations for a certain moment fact which, if using the other methods, is quit impossible because of their changing to other loading phases.

5. The comparative study of the deformations values obtained by mechanic means and, respectively, by photogrammetric methods varies between 0.01 ... 0.04 mm. This fact proves the efficiency of using the photogrammetric methods in these cases. So in a short period of time and with a few apparatuses one obtains results similar to those obtained by means of the classic methods, much dearer and more difficult to handle.

6. We should mention the use of the twice exposure which simplifies the geting of the photogrammas, facilitates their exploitation and

makes evident the two positions of the floor at the extreme testing phases; they show at the same time a clear image of the deformation values and sense.

7. We shall also mention that it is absolutely necessary that the deformation should be calculated by some more methods for verifying the obtained results.

Polytechnic Institute, Jassy,
The Photogrammetric Laboratory

REFERENCES

1. Jordan W., Eggert O., Kneissl M., *Handbuch der Vermessungskunde.* Stuttgart, 1962.
2. Lacman O., *Die Photogrammetrie in ihrer Anwendung auf nichttopographischen Gebieten.* Leipzig, 1950.
3. Oprescu N. Ch., *Aplicaţiile fotogrametriei.* EDP, Buc., 1961.
4. Popa E., Barbălată I., *L'étude des déformations à échelle naturelle et sur modèles, à voie géodesique et photogrammétrique des constructions à structures complexes.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI (XVI)**, *3—4.*

STUDIUL DEFORMAŢIILOR PE MODELE PRIN METODE FOTOGRAMETRICE

(Rezumat)

Se utilizează metode fotogrametrice pentru determinarea deformaţiilor pe modele ale unor structuri de rezistenţă utilizate la construcţia Spitalului de pediatrie din Iaşi.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA V
CONSTRUCȚII. HIDROTEHNICĂ

C. Z.626.851 : (0,83.57)

CONTRIBUȚII LA SIMPLIFICAREA CALCULULUI HIDRAULIC AL CANALELOR CU SCURGERE LIBERĂ ÎN MIȘCARE UNIFORMĂ

DE

OVIDIU ALEXANDRESCU

Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 5—7 februarie 1965

1. Introducere

În vederea măririi productivității activității de proiectare prin reducerea timpului necesar calculului hidraulic al canalelor, s-a căutat să se găsească o cale mai simplă pentru dimensionarea acestora, care să respecte totuși condițiile impuse de modul de exploatare preconizat (realizarea unei viteze cuprinsă între limita de neînnămolire și cea de neeroziune, pierderi minime prin infiltrații, compensarea rambleelor cu debleele executate, etc.).

Rezultatele sînt concretizate într-o serie de nomograme cu ajutorul cărora se pot rezolva problemele de calcul hidraulic al canalelor trapezoidale cu scurgere liberă în mișcare uniformă, sub cele două aspecte — dimensionare și verificare.

2. Considerații teoretice

Canalele cu scurgere liberă în mișcare uniformă folosite în hidrotehnică trebuie astfel dimensionate încît să satisfacă o serie de condiții — capacitate de transport maximă, pierderi prin infiltrații minime, stabilitate ridicată a albiei (viteza medie a curentului să fie cuprinsă între cele două limite $v_{\text{nîn}}$ și v_{ner}). Or, respectarea acestor condiții presupune dimensionarea canalelor prin considerarea unor anumite valori — necesare — ale raportului $\beta = b/h$, astfel că ecuația mișcării uniforme ($Q = C\sqrt{RI}$) devine, prin exprimarea elementelor componente sub forma: $\omega = (\beta + m)\,h^2$, $\varkappa = (\beta + m')\,h$, $R = (\beta + m)\,h/(\beta + m')$, $C = R^y/n$, $m' = 2\sqrt{1 + m^2}$, $y = (1{,}3 \ldots 1{,}5)\sqrt{n}$,

$$Q = \frac{1}{n} h^{2,5+y} \frac{(\beta + m)^{1,5+y}}{(\beta + m')^{0,5+y}} \sqrt{I} \,. \tag{1}$$

Explicitînd adîncimea apei în canal,

$$h = \left[\frac{(\beta + m')^{0,5+y}}{(\beta + m)^{1.5+y}} n \frac{1}{\sqrt{I}} \right]^{\frac{1}{2,5+y}}, \tag{2}$$

se observă că legătura între h și Q depinde de patru parametri a căror valoare variază de la caz la caz (β, m, n, I), relația funcțională fiind de forma $h = F_{m\ n,\beta,I}(Q)$.

Atingerea scopului propus implică reducerea numărului de parametri ce condiționează reprezentarea grafică, reducere care poate fi efectuată prin exprimarea analitică și apoi grafică a legăturilor existente între diferite mărimi. Astfel, avînd în vedere că $Q/\sqrt{I} = K$, h devine o funcție de K prni numai trei parametri, $h = F_{m,\,n,\,\beta}(K)$, sau explicit

$$h = \left[\frac{(\beta + m')^{0,5+y}}{(\beta + m)^{1,5+y}} nK \right]^{\frac{1}{2,5+y}}. \tag{3}$$

O funcție de trei variabile $F(m, n, K)$ poate fi ușor reprezentată grafic prin construirea pe fiecare plan $m = \text{const.}$ a funcției $h = F_m(n, K)$, care se concretizează pe acest plan prin familia de curbe $h_m = \Phi_n(K)$.

Întrucît (3) depinde de patru parametri, trebuie găsită posibilitatea de a exprima una din variabile în funcție de celelalte. Acest lucru este înlesnit de dimensionarea canalului la profil hidraulic optim, pentru care $\beta = f(m)$; ($\beta = m' - 2m$), astfel că (3) devine

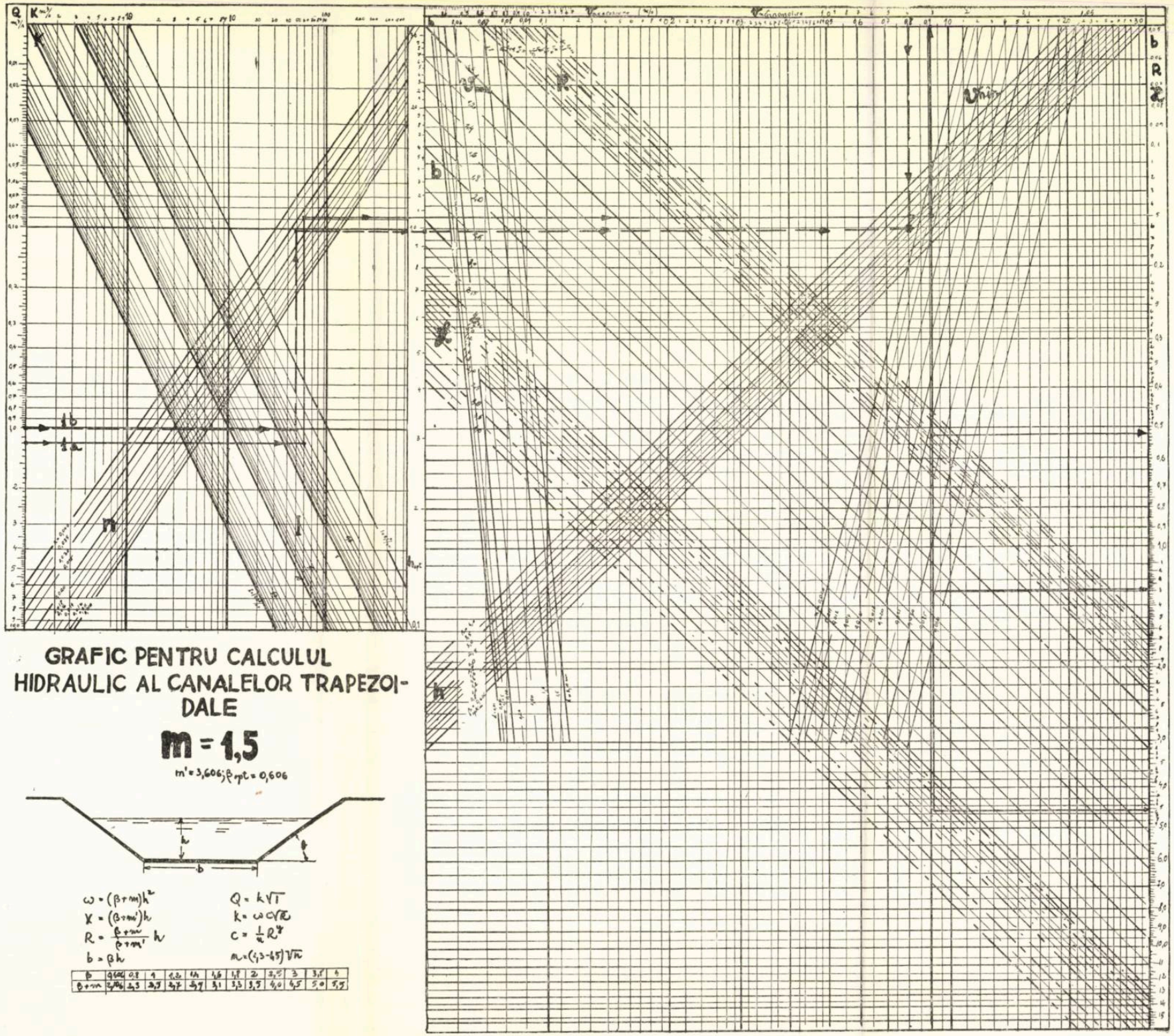
$$h_{m\,\text{opt}} = \left(\frac{2^{0,5+y} nK}{m' - m} \right)^{\frac{1}{2,5+y}}, \tag{4}$$

relație pe baza căreia se construiește familia de curbe $h_{m\text{opt}} = \Phi_n(K)$.

Generalizarea metodei de dimensionare impune însă găsirea unei posibilități de a trece de la profilul hidraulic optim la un profil caracterizat printr-un anumit raport β, astfel ca $h_\beta = f(h_{\text{opt}})$.

Punînd condiția ca pentru aceeași rugozitate (n), același coeficient unghiular al taluzului (m), și aceeași pantă a fundului canalului (I), debitul transportat de profilul hidraulic optim să fie egal cu cel transportat de profilul caracterizat prin raportul β ($K_{\text{opt}} = K_\beta$), se obține:

$$h_{m\beta} = \left[\frac{(\beta + m')^{0,5+y} (m' - m)}{(\beta + m)^{1,5+y} 2^{0,5+y}} \right]^{\frac{1}{2,5+y}} h_{m\text{opt}},$$



GRAFIC PENTRU CALCULUL HIDRAULIC AL CANALELOR TRAPEZOIDALE

m = 1,5

$m' = 3{,}606$; $\beta_{opt} = 0{,}606$

$\omega = (\beta + m)h^2$ $\qquad Q = k\sqrt{I}$

$\chi = (\beta + 2m')h$ $\qquad k = \omega C\sqrt{R}$

$R = \frac{\beta + m}{\beta + 2m'} h$ $\qquad C = \frac{1}{n} R^{y}$

$b = \beta h$ $\qquad y = (2{,}5\sqrt{n} - 0{,}13) - 0{,}75\sqrt{R}(\sqrt{n} - 0{,}1)$

b	0,600	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,5	3	3,5	4
β+m	2,706	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1	3,3	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5

Fig. 1

Tabelul 1

Transformările funcțiilor analitice, în vederea reprezentării grafice

Nr. crt.	Funcția analitică	Forma logaritmată	Notații	Ecuația reprezentării grafice	Observații (intervalul de variație a parametrului)
1	$K = \frac{Q}{\sqrt{I}}$	$\log K = \log Q - \frac{1}{2}\log I$	$\log K = Y$ $\log Q = X$ $-\frac{1}{2}\log I = N(I)$	$Y = X + N(I)$	$I = 0{,}1‰ \ldots 10\%$
2	$h_{m\,opt} = \left[\left(\frac{2^{0,5+y}\, n\, K}{m' - m}\right)\right]^{\frac{1}{2,5+y}}$	$\log h_{mopt} = \frac{1}{2,5+y}\log K + \log\left(\frac{2^{0,5+y}\, n}{m' - m}\right)^{\frac{1}{2,5+y}}$	$\log h_{m\,opt} = Y$ $\log K = X$ $(2,5+y)^{-1} = M(n)$ $\log\left(\frac{2^{0,5+y}\, n}{m' - m}\right)^{\frac{1}{2,5+y}} = b(n)$	$Y = M(n)X + N(n)$	$n = 0{,}010 \ldots 0{,}040$
3	$h_{m\beta} = \left[\frac{(\beta + m')^{0,7}(m' - m)}{(\beta + m)^{1,7}\, 2^{0,7}}\right]^{0,37} h_{m\,opt}$	$\log h_{m\beta} = \log h_{m\,opt} + \log \underbrace{\left[\frac{(\beta + m')^{0,7}(m' - m)}{(\beta + m)^{1,7}\, 2^{0,7}}\right]^{0,37}}_{A}$	$\log h_{m\beta} = Y$ $\log h_{m\,opt} = X$ $\log A = N(\beta)$	$Y = X + N(\beta)$	$\beta = \beta_{opt} \ldots 4$
4	$b = \beta h$	$\log b = \log h + \log \beta$	$\log b = Y$ $\log h = X$ $\log \beta = N_1(\beta)$	$Y = X + N_1(\beta)$	
5	$\varkappa = (\beta + m')h$	$\log \varkappa = \log h + \log(\beta + m')$	$\log X = Y$ $\log h = X$ $\log(\beta + m') = N_2(\beta)$	$Y = X + N_2(\beta)$	
6	$R = \frac{\beta + m}{\beta + m'} h$	$\log R = \log h + \log\frac{\beta + m}{\beta + m'}$	$\log R = Y$ $\log h = X$ $\log \frac{\beta + m}{\beta + m'} = N_3(\beta)$	$Y = X + N_3(\beta)$	
7	$v_{\text{neînnămolire}} = \frac{0{,}009075}{n} R^{0,5}$	$\log v_{nîn} = \frac{1}{2}\log R + \log\frac{0{,}009075}{n}$	$\log v_{nîn} = Y$ $\log R = X$ $\log\frac{0{,}009075}{n} = N'(n)$	$Y = \frac{1}{2}X + N'(n)$	$n = 0{,}010 \ldots 0{,}040$
8	$v_{\text{neeroziune}} = 4{,}2\, R^{0,2}(d + 0{,}0014)^{0,3}$	$\log v_{ner} = 0{,}2\log R + \log[4{,}2\,(d + 0{,}0014)^{0,3}]$	$\log v_{ner} = Y$ $\log R = X$ $\log[4{,}2\,(d + 0{,}0014)^{0,3}] = N(d)$	$Y = 0{,}2\,X + N(d)$	$d = 0\,01 \ldots 2{,}0$ cm
9	$v = \frac{Q}{\omega} = \frac{Q}{(\beta + m)h^2}$				Valorile $(\beta + m)$ sînt trecute pe fiecare plan m = const. calculul parametrilor ω și e efectuîndu-se cu rigla de calcul

care pe planul $m = \text{const.}$ este o funcție de trei variabile $h_\beta = f_m(h_{opt}, \beta, y)$. În urma studiului efectuat s-a constatat că se poate considera $y = 0{,}20 = \text{const.}$, fără a se introduce erori inadmisibile, astfel că legătura dintre h și h_{opt} poate fi adusă la forma $h_{m\beta} = f_\beta(h_{mopt})$, sau explicit

$$h_{m\beta} = \left[\frac{(\beta + m')^{0,7}\,(m' - m)}{(\beta + m)^{1,7}\,2^{0,7}}\right]^{0,37} h_{mopt} \cdot \tag{5}$$

Cunoscînd valoarea lui h și a celorlalte elemente care au servit la determinarea sa, se pot reprezenta grafic și relațiile ce exprimă valoarea altor parametri legați de hidraulica canalelor cu scurgere liberă în mișcare uniformă.

Utilizînd la bază lățimea la fund a canalelor, perimetrul muiat și raza hidraulică, în care elementul ce trebuie determinat se notează prin simbolul general ξ, reprezentarea grafică se face pe baza unor relații de forma:

$$\xi = f(\beta,\ m)\ h,$$

care pe planul $m = \text{const.}$ devine $\xi_m = f_m(\beta)\ h$.

Viteza de neînnămolire se determină prin reprezentarea relației propusă de I. I. L e v i ($v_{nîn} = 0{,}01\,(m/\sqrt{d_m})(0{,}0225/n)\sqrt{R}$); avînd în vedere că pe sistemele de irigații nu sînt admise particule cu diametrul mai mare de 0,15 mm, relația se mai poate scrie

$$v_{neînnămolire} = \frac{0{,}009075}{n} R^{0,5} \cdot \tag{6}$$

Determinarea vitezei de neeroziune se face prin reprezentarea grafică a formulei lui V. N. G o n c e a r o v, în funcție de parametrul variabil d (diametrul mediu al granulelor de pămînt, caracteristice terenului în care este săpat canalul):

$$v_{neeroziune} = 4{,}2\ R^{0,2}\sqrt{(d + 0{,}0014)^{0,6}} \cdot \tag{7}$$

Pentru a verifica stabilitatea secțiunii proiectate trebuie stabilită viteza medie ce se realizează pe canal, viteză care se compară cu cele două viteze limită determinate anterior.

În vederea construirii nomogramelor, relațiile obținute au fost logaritmate, rezultînd pentru fiecare funcție analizată cîte un fascicul de drepte trasate într-un sistem de coordonate logaritmice (a se vedea transformările indicate în tabelul 1, pe baza cărora s-a ajuns la reprezentările din fig. 1).

3. Tipuri de probleme și exemple de calcul

3.1. Probleme de dimensionare

a) *Dimensionarea canalelor pe baza unui anumit raport* β.

Elemente cunoscute: $Q = 1{,}2$ m³/s, $I = 0{,}0004$, $m = 1{,}5$, $n = 0{,}025$, $\beta = 1{,}4$.

Procedînd conform indicațiilor din fig. 1 se determină pe nomogramă, în ordine: $h = 0{,}91$ m; $\varkappa = 4{,}64$ m, $b = 1{,}28$ m, $R = 0{,}52$ m, $v_{nîn} = 0{,}27$ m/s, $v_{ner} = 0{,}62$ m/s.

Pentru h determinat și celelalte elemente cunoscute, se obțin prin calcul analitic (verificare) următoarele rezultate: $\varkappa = 4{,}63$ m, $R = 0{,}52$ m, $C = 34{,}3$, $Q = 1{,}195$ m³/s.

Timp de lucru: grafic 1 ... 2 min, analitic 20 ... 30 min.

b) *Dimensionarea canalelor cînd este impusă o anumită adîncime a curentului h.*

Elemente cunoscute: $Q = 1$ m³/s, $I = 0{,}0004$, $m = 1{,}5$, $n = 0{,}025$, $h = 0{,}8$ m.

Urmărind indicațiile pentru exemplul 2 din fig. 1 se obține $h_{opt} = 0{,}99$ m; în funcție de h_{opt} și h impus se determină $\beta = 1{,}8$. Utilizînd mărimile h și β, la fel ca și în cazul precedent se găsesc valorile celorlalți parametri: $R = 0{,}48$, $b = 1{,}47 \simeq 1{,}5$ m, $\varkappa = 4{,}3$ m, $v_{ner} = 0{,}60$ m/s, $v_{nîn} = 0{,}26$ m/s, $\omega = 2{,}18$ m², $v = 0{,}46$ m/s.

c) *Dimensionarea canalelor în cazul cînd trebuie realizată o anumită viteză a apei.*

Elemente cunoscute: $Q = 2{,}0$ m³/s, $v = 0{,}1$ m/s, $m = 1{,}5$, $n = 0{,}025$, $\beta = 2$.

Cunoscînd debitul și viteza, se determină secțiunea canalului și apoi adîncimea curentului ($\omega = 20{,}0$ m², $h = 1{,}82$ m). Pentru β și h cunoscuți, se determină pe grafic valoarea modulului de debit $K = 500$ m³/s funcție de care se calculează panta fundului canalului $I = Q^2/K^2 = 0{,}000016$.

Celelalte elemente se determină la fel ca în primul caz: $\varkappa = 10{,}3$ m, $b = 3{,}64$ m, $R = 1{,}15$ m.

3.2. Verificarea secțiunii canalelor

În cazul cînd elementele geometrice ale canalelor sînt cunoscute și este necesară verificarea lor, se procedează în felul următor.

Fie $b = 0{,}5$ și $h = 0{,}6$ m; se calculează raportul lor $\beta = 0{,}82$ și în funcție de $m = 1{,}5$, $n = 0{,}014$, $I = 0{,}001$ cunoscute, se determină cu ajutorul graficului $Q = 0{,}9$ m³/s.

Verificînd valoarea obținută prin calcul analitic se găsește $Q = 0{,}91$ m³/s, deci eroarea de calcul este relativ mică (1%).

4. Concluzii

1. Graficele construite permit calculul hidraulic al canalelor cu scurgere liberă în mișcare uniformă, sub cele două aspecte (dimensionare și verificare), într-un timp de cca. 10 ori mai redus decît metodele analitice.

2. Precizia rezultatelor este suficient de mare. Astfel, din analiza mai multor exemple se trage concluzia că pentru debite mai mici de 10 m³/s — debite curente în tehnica hidroameliorativă la noi în țară — graficele pot fi folosite și în faza de P.E. (erorile introduse de folosirea lor fiind 0,8...1,0%).

3. Ținînd seama de gama largă de valori a parametrilor ce condiționează construcția graficelor, precum și de posibilitățiile de interpolare, rezultă că ele pot fi folosite pentru calculul hidraulic al oricărui tip de canal trapezoidal și dreptunghiular, care transportă debite cuprinse între 0,01 și 10,0 m³/s.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de construcții și instalații hidrotehnice

CONTRIBUTIONS À LA SIMPLIFICATION DU CALCUL HYDRAULIQUE DES CANALS À ÉCOULEMENT LIBRE EN MOUVEMENT UNIFORME

(Résumé)

On propose une série de nomogrammes qui permettent de résoudre les problèmes posés par le calcul hydraulique des canals trapézoidaux à écoulement libre en mouvement uniforme.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. Z. 691.55

INFLUENŢA UNOR ADAOSURI DE RĂŞINI FENOL-FORMALDEHIDICE ASUPRA IPSOSULUI DE CONSTRUCŢIE

DE

I. BURLACU, C. BRANIŞTE, ELISABETA PĂUNEL şi C. CARAMAN

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Ipsosul de construcţie are sfera de utilizare mai restrînsă în comparaţie cu a cimentului, prin faptul că este un liant aerian. Avînd o tehnologie de fabricaţie relativ simplă, cu o existenţă apreciabilă de materie primă în ţara noastră [7], apar necesare noi cercetări în scopul îmbunătăţirii comportării sale, pentru a fi utilizat într-o mai mare măsură atît în industria prefabricatelor cît şi pe diferite şantiere. Deşi simplu din punct de vedere al compoziţiei sale, ipsosul ridică multiple probleme cum ar fi: mărirea caracteristicilor mecanice, îmbunătăţirea stabilităţii la acţiunea apei, probleme de structură etc. Pe plan mondial se poate spune că, aplicîndu-se procedee deosebit de variate, s-au adus contribuţii substanţiale, dar problema nu poate fi considerată rezolvată. În acest sens o cale o constituie întrebuinţarea diferitelor sorturi de răşini, a căror comportare în amestec cu pasta de ipsos se impune a fi studiată atît pentru stabilirea procedeelor de întrebuinţare, cît şi a parametrilor optimi de amestec. Paralel cu aceasta un studiu structural al fenomenului de întărire-condensare ar uşura găsirea celor mai bune soluţii de rezolvare.

În lucrarea de faţă se expun rezultatele experimentărilor autorilor privind influenţa pe care o exercită adaosul a patru sorturi de răşini fenol-formaldehidice asupra ipsosului de construcţie.

Răşinile au fost preparate în laborator, apoi solubilizate şi tratate cu aldehidă formică în mediu de acid sulfuric, pentru continuarea condensării la temperatura camerei în sistemul „ipsos-apă-răşină soluţie adaos".

2. Rezultatele cercetării

2.1. Obţinerea răşinilor în laborator

În scopul realizării celor patru sorturi de răşini soluţie, notate aici cu IV_{2t}, II_{2t}, V_{2t}, VI_{2t}, sub forma necesară pentru ipsos a trebuit în prealabil să se prepare răşina novolac iniţială *IV*. Ea a rezultat dintr-un

amestec format din 100 p. fenol pur cu 75 p. formaldehidă de 37% concentrație, la care s-a adăugat 1,5 p. HCl·2*n* pentru catalizarea reacției. Amestecul s-a condensat la punctul de fierbere timp de 60 min, iar după distilarea apei și a fenolului în exces, s-a obținut rășina *IV*, caracterizată printr-o casanță la temperatura de 25° C [9].

a) *Rășina soluție* IV_{2f}. 70 g. rășină inițială *IV* s-a solvit cu un amestec format din 50 ml alcool butilic și 10 ml acetonă; au rezultat 115 ml rășină soluție IV_1 cu o concentrație de 0,608 g/ml.

Peste 100 ml formaldehidă de 37% concentrație s-a introdus picătură cu picătură, sub agitare, 1 ml H_2SO_4 (1,84) și după 30 min s-a mai adăugat 140 ml rășină soluție IV_1. A rezultat rășina soluție IV_{2f} cu o concentrație în rășină solidă *IV* de 0,353 g/ml, care a fost folosită ca un prim adaos.

b) *Rășina soluție* II_{2f}. 100 g rășină inițială *IV* s-a tratat cu un amestec format din 7,5 ml ulei de floarea soarelui și 7,5 ml glicerină, continuîndu-se condensarea la temperatura de 100°C, pînă cînd rășina se întărea din nou la temperatura de 25°C S-a obținut rășina *II* care s-a solvit și tratat în proporțiile din cazul precedent, prezentînd final aceeași concentrație de 0,353 g/ml în rășină solidă *II* și cu care s-a lucrat în adaos la ipsos.

c) *Rășina soluție* V_{2f}. 100 g rășină inițială *IV* a fost tratată cu un amestec format din 5 ml ulei de floarea soarelui, 5 ml methylglycol și 1 ml HCl 2*n*, care după o oră de ședere și agitare din timp în timp, s-a supus în continuare procesului de condensare la temperatura de 100°C, cu rășina inițială, pînă ce la temperatura de 25°C, produsul rezultat s-a întărit. S-a obținut rășina *V* cu care s-a parcurs aceleași faze ca și în cazurile precedente, obținînd rășină soluție V_1 și V_{2f}. A rezultat o concentrație în rășină solidă *V* tot de 0,353 g/ml, utilizată de asemenea ca adaos la ipsos.

d) *Rășina soluție* VI_{2f}, Prin condensarea ulterioară a 100 g rășină inițială *IV* cu 5 g zahăr pudră la temperatura de 100°C a rezultat rășina *VI*, din care trecînd prin faza intermediară VI_1 s-a ajuns la rășina soluție VI_{2f}, respectînd aceiași parametri de solubilizare și de tratare ca la rășinile precedente. Final s-a ajuns la aceeași concentrație în rășină solidă *VI* de 0,353 g/ml.

2.2. Metoda de lucru

Rășinile au fost experimentate pe un ipsos de construcție, căruia în prealabil i s-a îndepărtat fracțiunea mai mare ca 0,75, bine omogenizat, cu următoarele caracteristici: finețea de măcinare a fracțiunii mai mici de 0,75 mm rezidu pe sita Nr. 020, 22,7%; apa pentru pasta de consistență normală, 42%; începutul prizei, 4 min; sfîrșitul prizei, 7 min; rezistența la compresiune 7 zile, 140 kgf/cm²; rezistența la întindere după 7 zile, 26 kgf/cm²; culoarea după întărire, albă.

Nu s-a constatat o alcalinitate a pastei de ipsos obținută cu apă distilată, nici în prezența indicatorului universal și nici în a fenolftaleinei. De asemenea ipsosul întărit, apoi mojarat și introdus într-un pahar cu apă distilată nu prezintă alcalinitate; după fierbere îndelungată, decantare și răcire a rezultat o foarte slabă alcalinitate în prezența fenolftaleinei, din cauza unor urme de bicarbonați, dar nesesizată de indicatorul universal.

Apa folosită la prepararea epruvetelor a fost apă de canal, cu alcalinitatea totală de 14 grade $CaCO_3$.

Soluțiile de rășini, măsurate în volume, s-au adăugat la apa pentru prepararea pastei, și conțineau pe ml: 0,353 g rășină solidă solvită, 0,267 ml alcool butilic, 0,053 ml acetonă, 0,2632 ml apă, 0,1546 g formaldehidă gaz și 0,0041 ml H_2SO_4 (1,84).

Pentru determinarea rezistenţei la compresiune s-au confecţionat cuburi cu latura de 5 cm , iar pentru rezistenţa la întindere s-au realizat brichete. S-a lucrat cu diferite consistenţe de pastă prin variaţia procentuală a apei de amestecare şi a adaosului de răşină, indicate în tabelul 1, unde este trecută şi cantitatea totală de lichid folosită la realizarea epruvetelor, cu

Tabelul 1

Dozajul apei de amestecare şi al adaosului de răşină, la confecţionarea epruvetelor pentru determinarea rezistenţei la compresiune

Nr. crt.	Cantitatea totală lichid	Apă amestecare		Adaos răşină soluţie exprimat în			Respectivele paste pentru cuburi conţin
		totală			răşină solidă		
	%	ml	%	ml	g	%	
1	56,1	210,0 18,6 *) 228,6	45,7	70,8	24,75	4,95	500 g ipsos, 210 ml apă, 70,8 ml răşină soluţie
2	51,4	210,0 12,4 *) 222,4	44,4	47,2	16,50	3,30	500 gipsos, 210 ml apă, 47,2 ml răşină soluţie
3	46,7	210,0 6,2 *) 216,2	43,2	23,6	8,25	1,65	500 g ipsos, 210 ml apă, 23,6 ml răşină soluţie
4	42,0	210,0	42,0	—	—	—	500 g ipsos, 210 ml apă
5	42,0	186,4 6,2 *) 192,6	38,5	23,6	8,25	1,65	500 g ipsos, 186,4 ml apă, 23,6 ml răşină soluţie
6	42,0	162,8 12,4 *) 175,2	35,1	47,2	16,50	3,30	500 g ipsos, 162,8 ml apă, 47,2 ml răşină soluţie
7	42,0	139,2 18,6 *) 157,8	31,5	70,8	24,75	4,95	500 g ipsos, 139,2 ml apă, 70,8 ml răşină soluţie

*) Apa conţinută în formaldehida din numărul de ml răşină luaţi în lucru.

care s-a trasat curba martor reprezentată punctat în figuri. Prin faptul că rășina soluție conține o cantitate de apă provenită în special de la aldehida formică, diferențiindu-se volumele de rășină soluție luate în lucru, s-a influențat implicit și apa de amestecare; în exprimare s-a ținut seama de cantitatea de apă introdusă cu aceste volume [1]). Încercările s-au efectuat în general la 7 zile, 1 lună, 2 luni și 3 luni de la confecționarea epruvetelor, iar cu valorile obținute s-au trasat curbele din fig. 2 ... 14[2]).

2.3. Discutarea rezultatelor

Influența adaosului de rășină asupra prizei este prezentată în fig. 1 pentru rășina IV_{2l}, care exercită cel mai redus efect în comparație cu celelalte rășini întrebuințate.

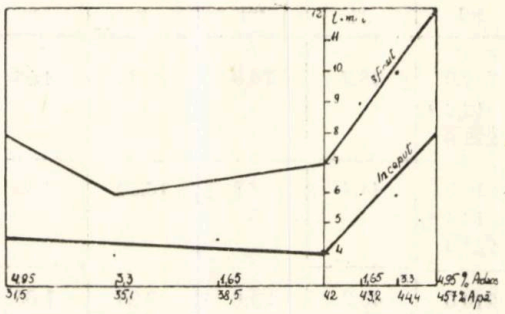


Fig. 1 — Variația timpului de priză la ipsos în funcție de procentajul de rășină IV_{2l} și de apa de amestecare.

Din analiza fig. 3, 7, 9 și 13 se observă că încercările efectuate la 7 zile de la confecționarea epruvetelor au dat valori care descresc o dată cu creșterea procentajului de rășini și în genere se situează sub curbele martore punctate. Aceasta arată că în timp de 7 zile, la temperatura camerei, adaosul de rășini din sistem n-a atins un grad de condensare capabil în general să influențeze pozitiv caracteristicile mecanice ale ipsosului de construcție, cu toate că se observă unele creșteri în cazul rășinilor V_{2l} și VI_{2l} (fig. 9 și 13).

---

[1]) Astfel valorile în apă amestec total superioare pastei de consistență normală provin prin adunarea la aceasta a apei conținută în formaldehida din nr. de ml rășină luați în lucru, iar cele inferioare rezultă prin scăderea nr. de ml rășină din apa de amestec total necesară pastei de consistență normală; la rest s-a adunat apa existentă în acest nr. ml rășină. Exemplu (tabelul 1): la 38,5% apă amestec corespund 210 − 23,6 = 186,4 ml apă luați în lucru, pe cînd în exprimare s-au adunat aici cei 6,21 ml apă existenți în 23,6 ml rășină soluție, încît 186,4 + 6,21 = 192,6 ml etc.

[2]) Curbele de pe toate graficele notate 1 ... 7 corespund procentajelor de rășină adaos și de apă de amestecare, indicate în aceeași ordine în tabelul 1.

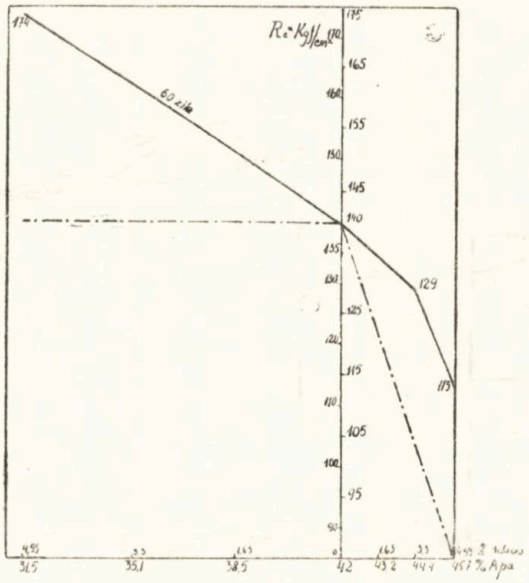


Fig. 2. — Rezistenţa la compresiune a ipsosului, funcţie de variaţia procentajului de răşină IV_{2t} şi apă de amestecare, la două luni.

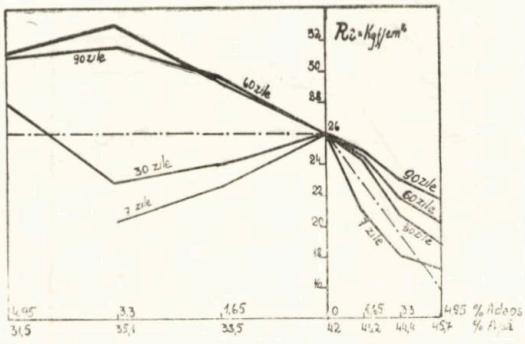


Fig. 3. — Rezistenţa la întindere a ipsosului, funcţie de variaţia procentajului de răşină IV_{2t} şi de apă de amestecare, la diferite intervale de timp.

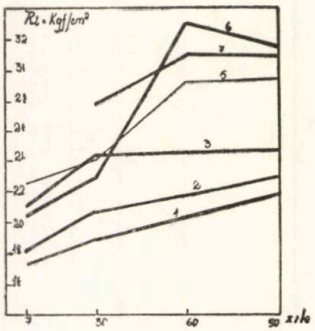


Fig. 4. — Rezistenţa la întindere a ipsosului, funcţie de timp, la diferite procentaje de răşină IV_{2t} şi de apă de amestecare.

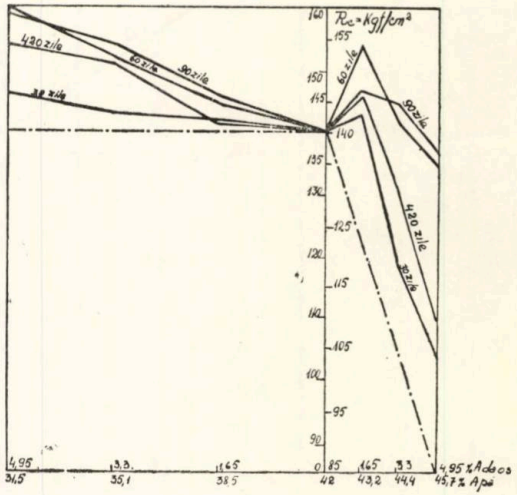


Fig. 5. — Rezistenţa la compresiune a ipsosului, funcţie de variaţia procentajului de răşină II_{2t} şi al apei de amestecare, la diferite intervale de timp.

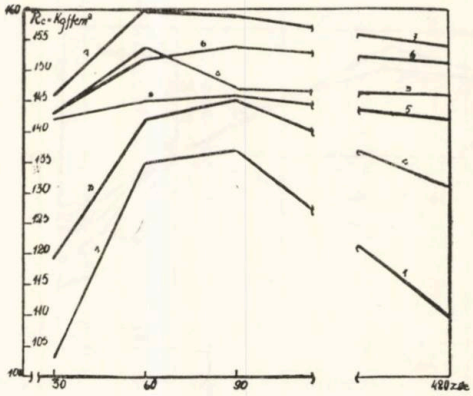


Fig. 6. — Rezistenţa la compresiune a ipsosului, funcţie de timp, la diferite procentaje de răşină II_{2t} şi de apă de amestec.

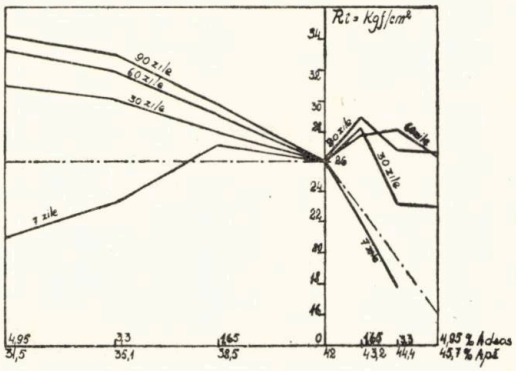


Fig. 7. — Rezistența la întindere a ipsosului, funcție de variația procentajului de rășină II_{2t} și al apei de amestecare, la diferite intervale de timp.

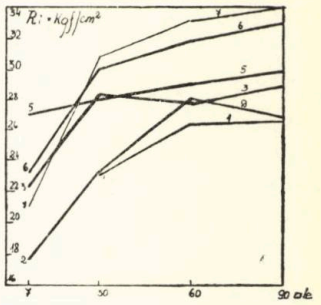


Fig. 8. — Rezistența la întindere a ipsosului, funcție de timp, la diferite procentaje de rășină II_{2t} și de apă de amestecare.

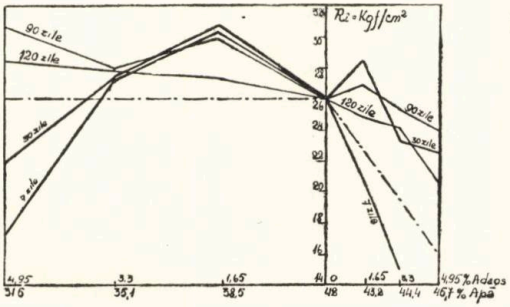


Fig. 9. — Rezistența la întindere a ipsosului, funcție de variația procentajului de rășină V_{2t} și al apei de amestecare, la diferite intervale de timp.

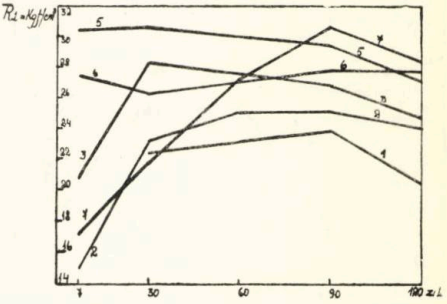


Fig. 10. — Rezistența la întindere a ipsosului, funcție de timp, la diferite procentaje de rășină V_{2t} și de apă de amestecare.

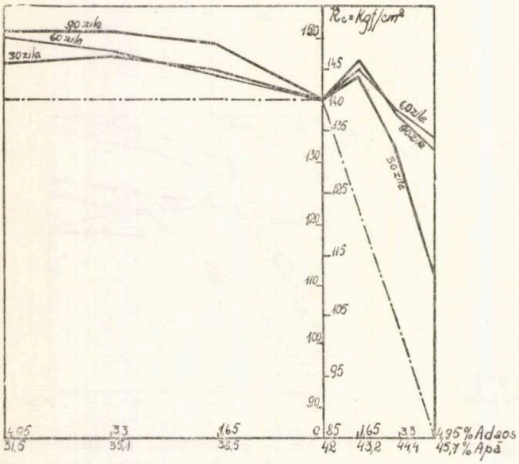


Fig. 11. — Rezistența la compresiune a ipsosului, funcție de variația procentajului de rășină VI_{2t} și al apei de amestecare, la diferite intervale de timp.

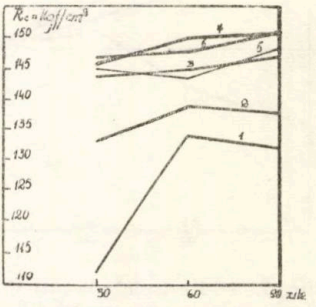


Fig. 12. — Rezistența la compresiune a ipsosului, funcție de timp, la diferite procentaje de rășină VI_{2t} și de apă de amestecare.

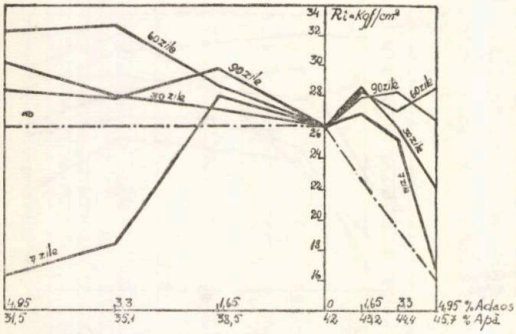


Fig. 13. — Rezistența la întindere a ipsosului, funcție de variația procentajului de rășină VI_{2t} și al apei de amestecare, la diferite intervale de timp.

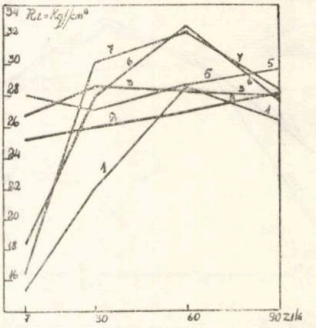


Fig. 14. — Rezistența la întindere a ipsosului, în funcție de timp, la diferite procentaje de rășină VI_{2t} și de apă de amestecare.

După 30 zile de la confecţionarea probelor gradul de condensare creşte mai mult şi o dată cu el şi caracteristicile mecanice ale ipsosului.

Creşterile de rezistenţă obţinute după 60 zile de condensare-întărire în comparaţie cu 30 zile se concretizează în cazul rezistenţei la compresiune la valorile maxime de 31,5 kgf/cm² (fig. 5), respectiv 22 kgf/cm² (fig. 11) şi pentru întindere la 6,5 kgf/cm² (fig. 13). Faţă de proba martor creşterile rezistenţei la compresiune ajung la 48 ... 50 kgf/cm² (fig. 5 şi 11) iar ale rezistenţei la întindere ating valorile de 10,5 kgf/cm² (fig. 7) şi 12,6 kgf/cm² (fig. 13).

La 90 zile de la confecţionarea epruvetelor rezultatele încercărilor, pentru cele mai multe din procentajele de adaose luate în lucru, arată că în comparaţie cu situaţia după 60 zile, are loc o încetinire a gradului de condensare, printr-o staţionare a valorilor obţinute. Ar mai fi posibilităţi de creştere a rezistenţelor pe măsura avansării în timp, în special la procentajul de 4,95 răşină, dar din cauza unui complex de fenomene ca ieşirea uşoară a formaldehidei din sistem, acţiunea alcalinităţii din apa de canal întrebuinţată însoţită de o hidroliză a răşinilor în prezenţa umidităţii atmosferice, rezultatele nu numai că staţionează dar şi scad în unele cazuri după trei luni. Fenomenul mai este reliefat totodată şi prin colorarea epruvetelor în această perioadă de timp ; la colorare contribuie şi oxigenul atmosferic.

Din examinarea figurilor în ansamblu rezultă că s-au obţinut creşteri mai mari în domeniul procentajelor de 56,1 cantitate totală de lichid şi 4,95 % răşină adaos, faţă de acelaşi procentaj în răşină, dar cu 31,5 % apă de amestecare, ceea ce se explică prin faptul că în primul caz influenţa răşinilor se exercită la valori mai mici ale probelor martor corespunzătoare, pe cînd în ultimul caz la valori mai mari. Fenomenul se petrece oarecum invers la adaosul de răşină IV_{2i} simplă unde mărimea valorilor extreme se inversează la două luni faţă de martor, atît la compresiune (fig. 2) cît şi la întindere (fig. 3), datorită slabei rezistenţe a acestei răşini la acţiunea hidrolitică în prezenţa alcalinităţii din apa de canal întrebuinţată, procentajului superior în apa de amestecare şi al însuşirilor ei de a da valori mai mari decît a celor plastificate în domeniul procentajului inferior, unde alcalinitatea este mai redusă.

Se pune întrebarea în ce domeniu este indicat a se lucra :

a) Cînd se urmăresc valori mai ridicate ale caracteristicilor mecanice se poate lucra cu 31,5 % apă amestecare, 4,95 % răşină adaos, cu inconvenientul unei lucrabilităţi respectiv omogenizări mai dificile şi al unui consum mai mare de ipsos.

b) Cînd se urmăresc creşteri mai mari ale rezistenţei şi o lucrabilitate foarte bună a pastei de ipsos, cu adaosul de răşini plastifiate, este indicat a se lucra în domeniul lui 56,1 % cantitate totală de lichid, respectiv 45,7 % apă de amestecare şi 4,95 % răşină adaos, cu avantajul unei economii de ipsos.

3. Concluzii

Experimentarea răşinilor fenolformaldehidice preparate în sistemul „ipsos-apă-răşină soluţie adaos" în condiţiile apei de canal cu apă de amestecare şi al păstrării epruvetelor la temperatura camerei pune în evidenţă următoarele:

1. Priza ipsosului de construcţie este întîrziată.
2. Creşterile de rezistenţă atît la compresiune cît şi la întindere apar evidente la 2...3 luni de la confecţionarea epruvetelor.
3. Caracteristicile mecanice scad uneori în timp, datorită acţiunii hidrolitice a alcalinităţii din apa de canal întrebuinţată la amestecare şi a umidităţii atmosferice asupra răşinilor.
4. Epruvetele se colorează în acest timp (2...3 luni) ceea ce reprezintă un inconvenient.
5. Trebuie lucrat cu un ipsos lipsit de alcalinitate şi cu o apă de amestecare neutră.
6. Probele trebuie păstrate la temperatură constantă şi în atmosferă uscată, fiind contraindicat a se aşeza probele noi lîngă cele vechi pe care le influenţează prin acţiunea solvenţilor ce se degajă.

Institutul politehnic, Iaşi,
Laboratorul de materiale de construcţie

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Ciments et bétons*, Revue des Matériaux de Construction et de Travaux publics, *586—587*, juillet-aout 1964, p. 213.
2. Steopoe A., *Materiale de Construcţie*. Ed. tehn., Buc., 1964, p. 108.
3. Winnacker K., Weingaertner E., *Tehnologie Chimică Organică*. Vol. **IV**, Ed. tehn., Buc. 1959, p. 59, 293 (trad. din l. germană).
4. Mitrofanovici, Rev. de chimie, 1959, *7*, p. 376.
5. Gavăţ I., Soviani P., Rev. de chimie, 1957, *4*, p. 264.
6. Losev I., Petrov G., *Chimia răşinilor sintetice*. Ed. tehn., 1954, p. 374 (trad. din l. rusă).
7. Păunel E., Chelărescu A., Nichita O., Bîgu G., Mihul A., Drabic I., Vasilescu F., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1963, **IX (XIII)**, *3—4*.
8. Păunel E., Vasilescu F., Caraman C., Burlacu I., Munteanu I., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4*.
9. Thinius K., *Polimeri înalţi*. I.D.T., Buc., 1954, p. 265 (trad. l. germană).
10. Mihail R., Goldenberg N., *Prelucrarea materialelor plastice*. Ed. 2., Ed. tehn., Buc., 1963, p. 97.

INFLUENCE DES DIVERS ADDITIFS CONSTITUÉS DE RÉSINES FENOL-FORMALDEHYDES, SUR LE PLÂTRE

(Résumé)

Le but de cet étude a été de constater l'influence exercée par quatre sortes de résines fenol-formaldehydes (en quantités réduites) sur le plâtre. Les résultats ont été appreciés spécialement d'après la variation de la résistance à la compression et à la traction, à différents

intervals de temps, à la suite de la préparation de la pâte de plâtre avec de l'eau potable et de résine, en différentes quantités.

Les éprouvettes ont été gardées à la température environante.

Explications des figures

Fig. 1. — Variation du temps de prise du plâtre ayant de la résine IV_{2f} et de l'eau en diverses quantités.

Fig. 2. — Variation de la résistance à la compression, après deux mois, en fonction du dosage en résine IV_{2f} et de l'eau utilisée pour la préparation de la pâte.

Fig. 3. — Variation de la résistance à la traction en fonction du dosage de la résine IV_{2f} et de l'eau, établie à divers intervals de temps.

Fig. 4. — Variation de la résistance à la traction en fonction du temps, du plâtre avec des diverses quantités de resine IV_{2f} et d'eau.

Fig. 5. — Variation de la résistance à la compression, en fonction du dosage de la résine II_{2f} et de l'eau, établie à divers intervals de temps.

Fig. 6. — Variation de la résistance à la compression, en fonction du temps, du plâtre avec des diverses quantités de résine II_{2f} et d'eau.

Fig. 7. — Variation de la résistance à la traction, en fonction du dosage de la résine II_2 et de l'eau, établie à divers intervals de temps.

Fig. 8. — Variation de la résistance à la traction, en fonction du temps, du plâtre avec des diverses quantités de résine II_{2f} et d'eau.

Fig. 9. — Variation de la resistance à la traction, en fonction du dosage de la résine V_{2f} et de l'eau, à divers intervals de temps.

Fig. 10. — Variation de la resistance à la traction ,en fonction du temps, du plâtre avec des diverses quantités de résine V_{2f} et d'eau.

Fig. 11. — Variation de la résistance à la compression, en fonction du dosage de la résine VI_{2f} et de l'èau, établie à divers intervals de temps.

Fig. 12. — Variation de la résistance à la compression, en fonction de temps, du plâtre avec des diverses quantités de résine VI_{2f} et d'eau.

Fig. 13. — Variation de la résistance à la traction, en fonction du dosage de la résine VI_{2f} et de l'eau, établie à divers intervals de temps.

Fig. 14. — Variation de la résistance à la traction, en fonction de temps, du plâtre avec des diverses quantités de résine VI_{2f} et d'eau.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA VI

INDUSTRIE UŞOARĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ VI

ЛЕГКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION VI

LIGHT INDUSTRY ENGINEERING

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA VI
INDUSTRIE UŞOARĂ

D.K. 677.02

BEITRÄGE ZUM STUDIUM DES VERHALTENS VON KLEBEVERBINDUNGEN UNTER MECHANISCHEN BEANSPRUCHUNGEN

VON

VOINEA COCIU

Mitteilung an der wissenschaftlichen Tagung der Technischen Hochschule, Jassy, der 28—30 September 1967

1. Vorwort

Die Klebeverbindung ist die Hauptmethode zum Zusammenbauen der Einzelteile der Erzeugnisse aus Leder und Kunstleder, erstens wegen wirtschaftlichen Faktoren und zweitens, wegen dem Verhalten dieser Materialien im Verbrauchsprozess bei den äussern mechanischen Beanspruchungen.

Das Merkmal dieser Verbindungen, im Vergleich zu den genähten oder genagelten, ist die Stetigkeit dieser Verbindung, was zu einer gleichmässigen Verteilung der Kraftlinien führt, unter Vermeidung von Stellen mit Höchstbeansprunchung.

Da diese Verbindungen immer mehr Erfolg erobern, ist das Problem des Studiums des Verhaltens bei mechanischen Beanspruchungen, sehr wichtig. Die Forschungen die bis jetzt vorgenommen wurden, haben dieses Problem nicht unter dessen vielfachen Gesichtspunkten erörtert.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht alle möglichen Beanspruchungen zu bestimmen, denen die Klebeverbindungen ausgesetzt sind, was für Veränderungen durch diese Beanspruchungen bei den Unterlagen und im Klebstoff herforgerufen werden und in welcher Weise die Verbindung auseinandergerissen wird.

Als Ausgangspunkt wurde die Ebene angenommen, in welcher der Mittelschnitt des Klebefilms sich befindet.

Wenn dieser Ausgangspunkt in Betracht gezogen wird, kann die Kleberbindung verschieden beansprucht werden, durch folgende Varianten:

a) Beanspruchung senkrecht auf die Mittelschnittebene mit den Varianten: Gleichmässig verteilte Beanspruchung; Konzentrierte Beanspruchung seitlich zur Verbindungsfläche;

b) Beanspruchung parallel zur Mittelschnittebene;

c) Beanspruchung schräg zur Mittelschnittebene;

d) Biegebeanspruchung.

Beim Analysieren des Gleichgewichts der Kräfte im Beanspruchungsprozess, kommen auch andere Unterschiede vor, die von den geometrischen und elastischen Charakteristiken der Klebeverbindungsteile hervorgerufen werden.

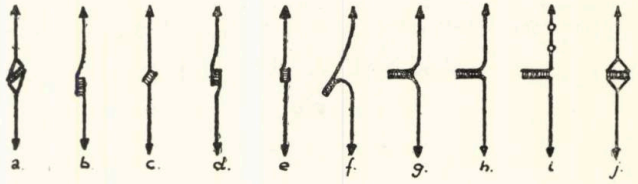


Abb. 1

In dieser Hinsicht unterscheiden sich steife Teile mit einem grossen Elastizitätsmodul $E > 10^5\, n$ und biegsame Teile mit kleinem Elastizitätsmodul $E < 10^3 n$.

Weiter werden die meist vorkommenden Fälle studiert, wie es aus der Abb. 1 hervorgeht, in Betrachtziehend die verschiedenen Beanspruchungen und die Charakteristiken der Verbindungselemente.

2. Verhaltens von Klebeverbindungen

2.1. Beanspruchung senkrecht auf die Mittelebene der Verbindung. Gleichmässig verteilte Last

Es sind Zug und Druckbeanspruchungen möglich. Wenn es sich um Druckbeanspruchungen handelt leisten die Einheitskräfte, die in den Elementen oder zwischen den Elementen wirken, keinen Widerstand den Kohäsionskräften oder den Adhäsionskräften. Es ist folglich zu erwarten, dass bei Drukbeansprunchungen keine Veränderungen auftreten, die, die Verklebung herabsetzen können.

Bei grossen Werten der Beanspruchung, je noch der Struktur und den mechanischen Charakteristiken der Materialien, können Unterschiede erscheinen zwischen den Werten der transversalen Ausdehnung der Verbindungselemente, die zum Hervorrufen der Tangenzialkräfte führt, die im Stande sind die Verbindung auseinander zu reissen. Unter normalen Bedingungen der Beanspruchung bei Klebeverbindungen haben diese transversalen Formänderungen Werte, die vernachlässigt werden können; aus diesem Grunde wurde dieses Problem in dieser Arbeit nicht weiter studiert.

Die Zugbeanspruchungen erzeugen Einheitskräfte die den Kohäsionskräften und den Adhäsionskräften entgegenwirken. Die Folgen dieser Kräfte erscheinen in den Formänderungen der Verklebung gebildet von Unterlage-Klebstoff-Unterlage und schliesslich durch das Auseinanderreissen der Verbindung.

Der Zugkraft P bezogen auf die Schnittfläche A entspricht eine Einheitskraft p.

Unter der Wirkung der Zugkraft werden in dem Verband Unterlage-Klebstoff-Unterlage, Zugformänderungen und Querformänderungen hervorgerufen. Die Ausmessungen in der Ebene die parallel ist mit der Verbindungsebene gestatten die Formänderungen in der Richtung der Beanspruchung zu messen aber gestatten nicht die Messung der transversalen Formänderungen. Diese können in Betracht gezogen werden, wenn die algemeinen Gesetze der Festigkeitsklehre angewendet werden.

Nimmt man die Formänderungen vor dem Auseinanderreissen der Verklebung in Betracht, so können die relativen Dehnungen der Verklebung (Unterlage *1*, Unterlage *1'* und Klebstoff *2*) ε, ε_1, ε_2, ε_1' in den Vordergrund kommen; zwischen diesen Werten besteht die Beziehung:

$$\varepsilon_1\delta_1 + \varepsilon_1'\delta_1' + \varepsilon_2\delta_2 = \varepsilon\,(\delta_1 + \delta_1' + \delta_2), \tag{1}$$

wo δ_1, δ_2, δ_1' — die Dicken der zusammengeklebten Elemente sind. Die weniger auffallende Änderung der transversalen Ausmessungen kann man hervorheben durch Poisson's Koefizientswert μ.

Wenn wir unterschiedliche Werte bei diesem Koefizient für die drei Elemente der Verbindung annehmen:

$$\mu_1 \neq \mu_{1'} \neq \mu_2\,, \tag{2}$$

ergeben sich natürlichenweise Tangenzialkräfte auf der inneren Zwischenebene. Der Wert dieser Tangenzialkräfte ist ebenfalls gering.

Beim Überschreiten eines gewissen Wertes der Einheitsbeanspruchung p folgt das Reissen der Verbindung. Das Reissen erfolgt nach einer der folgenden Varianten: Unterlage *1*; Unterlage *1'*; Zwischenseite *1—2*; Zwischenseite *1' — 2* Klebstoffilm *2*, je nach der Anordnung der folgenden Werte: p—Einheitskraft (Kp/cm^2), σ_{r1} und $\sigma_{r1'}$ — Einheitskraft der beiden Unterlagen beim Reissen (Kp/cm^2), σ_{r2} — Einheitsreisskraft des Klebefilms (Kp/cm^2), a_{1-2} und $a_{1'-2}$ — Spezifische Adhäsion auf der Zwischenseite der Unterlage und des Klebefilms (Kp/cm^2).

Der Reissen kann durch die Uberwindung einer der oberen Grössen erfolgen. Den Wert der Einheitskraft beim Reissen, den man vorschlägt mit r zu notieren, hat den Wert:

$$r = p = -\frac{P}{A}. \tag{3}$$

2.2. Normale Beanspruchung auf die Verbindungsebene. Konzentrierte Seitenbelastung: steife Unterlagen

Bei einer Beanspruchung erfolgt eine in Richtung und Stärke ungleichmässige Belastung der Verklebung, so wie die Abb. 2 zeigt.

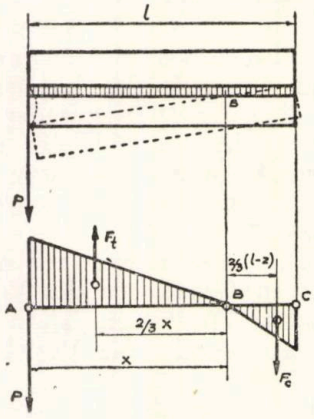


Abb. 2

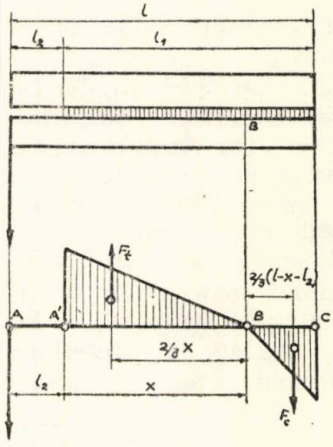


Abb. 3

Unter der Wirkung der Kraft P erfolgen auf einem Teil $A-B$ der Verklebung Zugreaktion und im anderen Teil $B-C$ Drukreaktionen. Das Diagramm der Beanspruchungen lässt eine Beanspruchung zu, die im Punkt B gleich Null ist.

Das Gleichgewicht der Kräfte ist folgendes:

$$Px - \frac{2}{3}F_c(l - x) = \frac{2}{3}F_t x, \tag{4}$$

wobei: P—konzentrierte Seitenlast (Kp), F_t — Resultierende der Zugkräfte (Kp), F_c — Resultierende der Druckkräfte (Kp), l—Länge der Verklebung.

Der Wert der Beanspruchungskraft ist:

$$P = \frac{2}{3}\left[F_t + F_c\left(\frac{l}{x} - 1\right)\right]. \tag{5}$$

Die Grösse des Parameters x hängt von den elastischen und geometrischen Charakteristiken der Verklebung ab. Wird angenommen, so wie wir es anfangs in Betracht nahmen, dass beide Flächen ihre Form nicht verändern, so hängt der Parameter x von der Dicke des Klebstoffes und von dessen Formänderung beim Dehnen und beim Zusammendrücken ab.

Die Formänderung des Klebefilms ist ungleichmässig und fängt von Null an, im Punkt B bis zum maximalen Wert der Dehnung im Punkt A, und mit einem maximalen Druckwert im Punkt C. Das Reissen der Verkle-

bung beginnt im Punkt A und geht weiter bis zu den Punkten B und C. Unter diesen Bedingungen kann es von einer Einheitskraft beim Reissen keine Rede sein. Das Reissen beginnt an einer Stelle wo die Entfernung zwischen den beiden Unterlagen grösser ist als die Reissdehnung des Klebefilms. Also:

$$\delta' > \delta(1 - \varepsilon_r), \tag{6}$$

worin: δ' — Filmdicke, ε_r — Reissdehnung des Klebefilms sind.

Eine Variante von dieser Verklebung Abb. 3 erlaubst als Schlussfolgerung, das auch andere geometrische Faktoren eine Klebeverbindung beeinflussen.

Verfolgen wir Gleichgewichtsbedingungen der Kräfte in Abb. 3, so erhalten wir $P[(l - (l_1 - x)] - \frac{2}{3}F_t x - \frac{2}{3}F_c(l_1 - x) = 0$, und

$$P = \frac{2}{3}\frac{F_t x + F_c(l_1 - x)}{l_2 + x}. \tag{7}$$

In diesem Falle ist die Verklebung unter schwerere Bedingungen gestellt, weil die Kraft P, die kleiner ist, sich mit derselben Reaktion des Klebefilms ausgleicht.

Der praktische Aspekt dieser Schlussfolgerung führt, notwendingerweise zur Bedingung der Lage der Verbindung im Vergleich zu der Lage der Beanspruchung und zwar:

$$l_2 = 0. \tag{8}$$

2.3. Normale Beanspruchung auf die Mittelebene der Verklebung konzentrierte Seitenlast; die untere Fläche ist biegsam

Bei der Beanspruchung wird sich die untere Unterlage verbiegen, abhängig von ihren elastischen Eigenschaften. Das Gleichgewicht wird erreicht für einem Krümmungsradius ρ, wie in Abb. 4.

Nimmt man die der gebogenen unteren Unterlage äusseren Kräfte in Betracht wie uns die Abb.4 zeigt, bekommen wir folgende Gleichgewichtsgleichung $P\rho - F_t l_1 - F_c l_2 = 0$ und

$$P = \frac{F_t l_1 + F_c l_2}{\rho}. \tag{9}$$

In dieser Gleichung sind die Parameter l_1 und l_2 von den mechanischen Charakteristiken des Klebfilms und der unteren Unterlage Abhängig.

Der Krümmungsradius ρ hängt von den geometrischen und elastischen Karakteristiken der unteren Unterlage ab, die seitwerts beansprucht wird, durch die Gleichungen

$$\rho = \sqrt{\frac{EI}{P}}. \tag{10}$$

Die Kräfte F_t und F_c hängen von den Charakteristiken der unteren Unterlage und des Klebstoffes ab. Im Falle der Kraft F_t bestimmt die Form, die die Unterlage annimmt auch die Form der Kurve, die die Zugkräfte in jedem Augenblick begrenzt. Für die Berechnung kann man in der ersten Annäherung Hookes Gesetz als anwendbar berücksichtigen. In diesem Falle ist die Kurve identisch mit der Strecke der Prüflings.

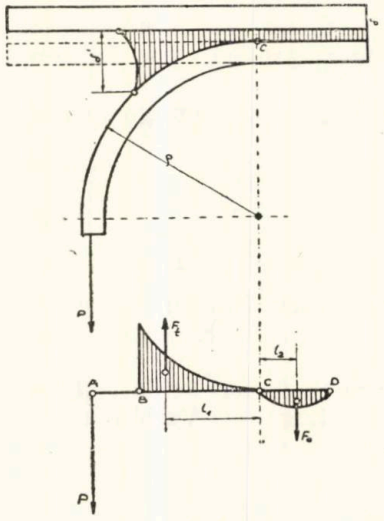


Abb. 4

Bei einer genaueren Berechnung, müssen die Werte der Beanspruchung auf einer Kurve der Deformationsbelastung festgestellt werden, antsprechend dem Klebstoffe der den Film bildet.

Wenn wir den Wert der Kraft P verfolgen, erfolgt, dass für dieselben Werte der Kräfte F_t und F_c, die Kraft P Werte hat die von dem Krümmungsradius abhängen. Die Formänderungen des Klebfilms verfolgen die Formänderungen der unteren Unterlage und haben den Maximalwert im Punkt B und sind Null im Punkt C.

So wie im vorigem Falle geschieht das Reissen am Rande des Klebefilms, obgleich die Beanspruchung auf einer Fläche stattfindet.

2.4. Normale Beanspruchung auf die Verbindungsebene, die zwei Unterlagen sind biegsam und haben identische geometrische und mechanische Charakteristiken

Bei Beanspruchung nimmt die Gesammtverbindung die Form von Abb. 5 an. Die zwei Krümmungsradien sind identisch, die Verbindungsebene bildet mit der Richtung der Beanspruchung eine Winkel $\alpha = 90°$. Der Ausdruk des Gleichgewichtes ist derselbe wie im oberen Falle.

Die Gleichheit der beiden Krümmungsradien, die die Verbindungsebene unter dem Winkel α gegenüber den beiden Beanspruchungen setzt, erklärt sich durch die Gleichheit der Biegpfeile unter der Wirkung derselben Beanspruchung, wenn die mechanischen Charakteristiken identisch sind so wie es aus der folgenden Gleichheit notwendigerweise folgt:

$$f = \frac{P}{EI}\frac{l^3}{3}, \tag{11}$$

in welcher l — die Länge der Unterlage vor der Beanspruchung ist.

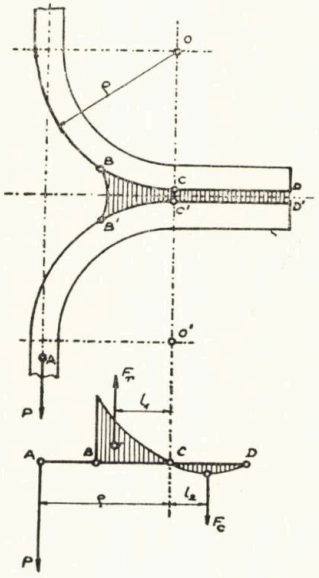


Abb. 5

Die Formänderung des Klebfilms geschieht auf verschiedener Weise, wie in den vorhergehenden Fälllen. Das Reissen geschieht ebenfalls seitwerts. Das Einschnüren des Klebfilms seitwerts ist das Ergebnis einer querlaufenden Schrumpfung durch Poisson's Koeffizient.

2.5. Normale Beanspruchung auf die Verbindungsebene, beide Unterlagen sind biegsam, die mechanischen und geometrischen Charakteristiken sind verschieden

Man kann drei unterschiedlichen Fällen zwischen den Charakteristiken der beiden Unterlagen begegnen und zwar:

a) Die geometrischen Charakteristiken sind identisch und die mechanischen Charakteristiken verschieden.

b) Die geometrischen Charakteristiken sind verschieden und die mechanischen identisch.

c) Die geometrischen und mechanischen Charakteristiken sind verschieden.

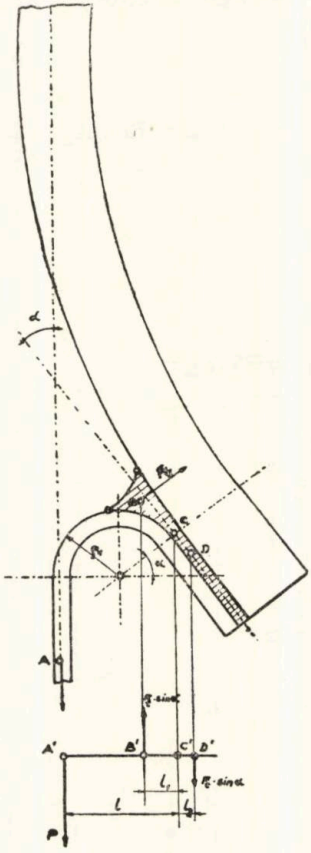


Abb. 6

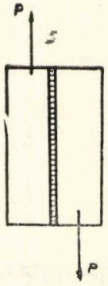


Abb. 7

Ganz gleich von den drei oben erwähnten Situationen wird die Gesamtheit der Verbindung eine Gleichgewichtslage während der Beanspruchung annehmen, so wie es aus der Gleichheit der Belastung der Formänderung der Verbindung erfolgt

$$P_1 = P_{1'}. \tag{12}$$

Aus der Gl. (11) lässt sich der Ausdruck der Kraft ableiten:

$$\frac{3f_1 E_1 I_1}{l^3} = \frac{3f_{1'} E_{1'} I_{1'}}{l^3}. \tag{13}$$

Wenn $E_1I_1 = E_{1'}I_{1'}$ dann ist auch $f_1 = f_{1'}$, also $\alpha = 90°$; wenn $E_1I_1 \neq E_{1'}I_{1'}$, dann ist auch $f_1 \neq f_{1'}$, also $\alpha \neq 90°$.

Wenn $\alpha = 90°$, so ist die Situation gleichwertig mit der die im vorigen Falle analysiert wurde. Wenn $\alpha \neq 90°$, so ist das Gleichgewicht der Kräfte unterschiedlich vom vorigen Falle, wie die Abb. 7 zeigt. Um das Gleichgewicht der Kräfte verfolgen zu können, betrachtet man dass die untere Unterlage ihre Form nicht verändert, in der Gleichgewichtsstellung zu welcher mann in Abb. 3 gelangt ist.

Nehmen wir die Kräfte an, die auf den Kleibfilm wirken, so wird das Gleichgewicht der Momente mit der folgenden Beziehung ausgedrückt $P\rho(1 + \cos\alpha) - l_1F_t \sin\alpha - l_2F_c \sin\alpha = 0$, und

$$P = \frac{(F_t l_1 + F_c l_2) \sin\alpha}{\rho(1 + \cos\alpha)}. \tag{14}$$

So wie im vorigen Falle, ergibt es sich das die Beanspruchung P von den geometrischen Faktoren der Verbindung abhängig ist; man stellt fest dass der Winkel $\alpha \neq 90°$ zu der Vergrösserung der Kräfte beiträgt, die auf den Klebfilm wirken, für den gleichen Wert der Beanspruchung (Abb. 6).

Als Schlussfolgerung ergibt sich die Tatsache, dass das Auftreten eines Winkels $\alpha \neq 90°$, zu der Verschärfug der Bedingungen beiträgt, in die die Verbindung gestellt ist.

Die Gl. (14), die gültig ist für den Fall wenn $\alpha \neq 90°$, stellt den allgemeinen Fall des Gleichgewichtes in der Verbindung zwischen biegsamen Unterlagen dar. Für den Winkel $\alpha = 90°$ wird die Gl. (14) zur Gl. (9) des besonderen Falles, wenn beide biegsamen Unterlagen geometrischen und mechanischen Charakteristiken identisch haben, oder wenn das Produkt

$$E_1I_1 = E_{1'}I_{1'}. \tag{15}$$

2.6. Parallele Beanspruchung mit der Mittelschnittebene; die Unterlagen sind verhindert ihre Form anders zu verändern als parallel mit der Beanspruchung

Die Beanspruchung kann in Abb. 7 verfolgt werden. Die Beanspruchung erzeugt Tangenzialekräfte. Die Formänderungen finden statt sowohl in den Unterlagen so wie auch im Klebstoffilm.

Die Gesammtformünderung der Verbindung ist die Summe der teilweisen Formänderungen. Notiert man mit γ_1, $\gamma_{1'}$, und γ_2 die Tangentialformänderungen und mit δ_1, $\delta_{1'}$ und δ_2 die Dicke der Elemente die, die Verbindung bilden, durch Analogie mit der Förmel (1) wird die Totalformänderung von der Gleichung

$$\gamma_1\delta_1 + \gamma_2\delta_2 + \gamma_{1'}\delta_{1'} = \gamma(\delta_1 + \delta_2 + \delta_{1'}) \tag{16}$$

gegeben; worin γ die mittlere tangenziale Formänderung der Verbindung ist. Wird die Beanspruchung fortgesetzt, gelangt man zum Reissen der

Verbindung nach ihrer Oberfläche; in diesem Falle überwindet die Einheits-Reisskraft eine der folgenden Grössen: τ_1 und $\tau_{1'}$ — Einheitskraft beim Reissen der Unterlagen *1* und *1'* im Falle einer tangenzialen Beanspruchung (Kp/cm²); a_{1-2} and $a'_{1'-2}$ — Spezifische Adhäsion (Kp/cm²); τ_2 — Einheitskräfte beim Reissen des Klebfilms *2*, im Falle der tangentialen Beanspruchung (Kp/cm²).

Um zu verallgemeinen, weil die Verbindung nach einer der fünf Varianten reissen kann, notiert man die Einheitskraft beim Reisen mit γ_τ welche den Wert hat:

$$\gamma_\tau = \frac{P}{A}. \tag{17}$$

2.7. Beanspruchung parallel zur Mittelschnittebene; eine der Unterlagen hat die Möglichkeit ihre Form zu verändern in anderen Richtungen als parallel mit der Spannkraft

Die Lage ist ungefähr ähnlich mit dem vorigen Falle.

Die Tatsache dass eine der beiden Unterlagen ihre Form verändern, kann nach einer andern Richtung als die der Beanspruchung erzeugt die Erscheinung einer normalen Beanspruchung zur Verbindungsfläche so wie im Abb. 8.

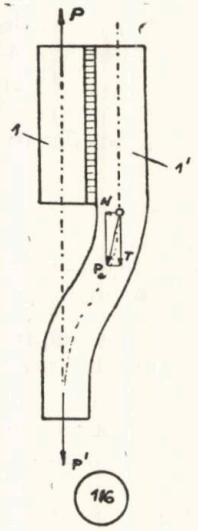


Abb. 8

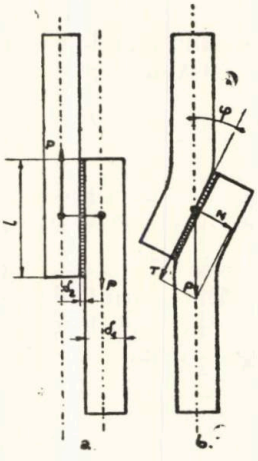


Abb. 9

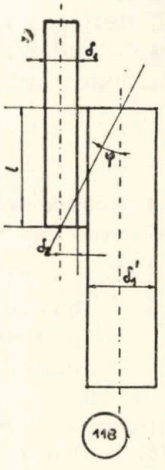


Abb. 10

Am Anfangsteil der gebogenen Unterlage *1'*, erscheint auch eine normale Beanspruchung *N*, die ein Zusammendrücken, der Unterlagen und der Klebfilms bewirkt. Da die Richtung der Beanspruchung sich der Rich-

tung der Adhäsion und Kohäsionskräfte nicht entgegensetzt schwächt, die Normalkomponente nicht zusätzlicht die Verbindung.

Das Reissen der Verbindung findet so wie im vorigen Falle statt, nach einer der fünf Varianten.

2.8. Beanspruchung parallele zur Mittelschnittebene; beide Unterlagen sind biegsam und haben gleich mechanischen und geometrischen Charakteristiken

Die Beanspruchung wird im Abb. 9 dargestellt. Die Gesammtheit des beiden Kräfte bildet ein Kräftepaar, dessen Moment ist:

$$M = F\delta . \tag{18}$$

Dieses Kräftepaar hat als Wirkung das Drehen der Verbindungsebene mit dem Winkel φ. Die Drehnung der Verbindung findet gleichzeitig statt mit der Biegung der beiden Unterlagen.

Die Biegung erfolgt bei einem gleichen Krümmungsradius der hervorgeht aus der Gleichheit der mechanischen und geometrischen Charakteristiken. Den Wert des Drehwinkels φ, kann man aus der Abb. 10 ableiten:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\delta_1 + \delta_2,}{2l}, \tag{19}$$

worin: δ_1 — Dicke der Unterlage, l—Verklebungslänge, δ_2— Filmdicke.

Die Tangenziale Beanspruchung P_t, zersetzt sich nach zwei gegenseitig-rechtwinkligen Richtungen und es ergeben sich die beiden Komponenten N und T mit den Werten:

$$N = P_T \sin\varphi, \quad T = P_T \cos\varphi. \tag{20}$$

Die Existenz der zwei Komponenten macht dass das Reissen nach einer maximalen Einheitskraft stattfindet, wie es die Gleichung

$$\sigma_{max} = \sqrt{\sigma^2 + \tau^2} . \tag{21}$$

Vor dem Reissen erleiden die beiden Unterlagen so wie auch der Klebfilm tangenziale und senkrechte Formänderungen.

2.9. Beanspruchung parallele zur Mittelschnittebene; beide biegsamen Unterlagen haben verschiedene geometrische und mechanische Charakteristiken

Wie auch im vorigen Falle wird auch hier die Verbindungsebene mit einem Winkel φ gedreht, die Drehung erfolgt unter der Einwirkung derselben Beanspruchung P_T. Daraus geht hervor das die Formänderung der beiden Flächen direkt beeinflusst wird von den mechanischen und elastischen Eigenschaften der Unterlage. Aus des Gl. (13) erfolgt die Existenz folgender Gleichung:

$$f_1 E_1 I_1 = f_{1'} E_{1'} I_{1'} . \tag{22}$$

Die Formänderung und das Reissen erfolgen unter Einwirkung derselben Komponenten N und T die von dem Drehungswinkel φ aus den Gleichungen (23) und (24) abhängig sind.

In Falle wenn die Dicken beider Unterlagen verschieden sind ergibt sich der von dem Drehmoment erzeugte Winkel aus dem Ausdruck

$$\text{(23)} \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{\delta_1 + \delta_{1'} + \delta_2}{2l}.$$

2.10. Schräge Beanspruchung bezüglich zu der Mittellinie des Klebfilms; beide Unterlagen sind verhindert ihre Form zu verändern; gleichverteilte Last

Die Beanspruchung ist schematisch im Abb. 11 dargestellt.

Die Beanspruchungrichtung macht mit der Verbindungsfläche den Winkel φ. Unter der Wirkung der schrägen gleichverteilten Beanspruchung, ergibt sich eine gleichmässige Verteilung der Beanspruchung bei Dehnung und Scherung. Die Formänderung und das Reissen findet unter der Gesamtwirkung beider Gruppen von zusammengesetzen Kräften statt. Das Reissen geschieht nach dem σ_{max}. Die normalen und tangenzialen Komponenten haben dieselben Grossen wie in den Gleichungen (20).

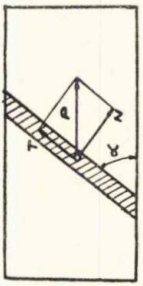


Abb. 11

4. Schlussfolgerungen

Die Analyse des Gleichgewichtes der Kräfte im Prozess der verschiedenen Beanspruchung der Verbindugen erlaubt die folgender Schlussfolgerungen zu ziehen:

1. Bei der normalen Beanspruchung auf die Verbindungsfläche, die gleichmässig verteilte Last und die Unterlagen die ihre Form nicht verändern (§ **2.1**) befinden sich die Formänderung der Bestandteile der Gesamtheit und das Reissen unter der Einwirkung der normalen Kräfte. Die Differenz der elastischen Charakteristiken der Bestandteile der Verbindung kann verschiedene Schrumpfungen oder transversale Erweiterun hervorrufen, welche zu der Erscheinung kleiner tangenzialer Beanspruchungen

führen. In den praktischen Beispielen kann man die tangenzialen Beanspruchungen vernachlässigen.

2. Bei der zu der Verbindungsfläche befinden sich schrägen Beaspruchung die gleichmässig verteilte Last, die Formänderung der Verbandelemente und das Reissen unter dem Einfluss der normalen und tangenzialen Kräfte, die gleichmässig verteilt sind. Das Reissen findet nach der maximalen Einheitskraft statt.

3. Bei der normalen Beanspruchung auf die Verbindungsfläche, wo die Last seitwerts konzentriert ist und die Unterlagen verhindert sind ihre Form zu werändern geschieht die Formänderung des Filmes verschieden beim Dehnung und Druck, auf unterschiedlichen Stellen, abhängig von den geometrischen Elementen der Verbindung. Das Reissen geschiet seitwerts wenn die Bruchdehnung überschritten wird.

4. Bei normalen Beanspruchungen zu der Verbindungsfläche wo beide Unterlagen ihre Form verändern können (§§ **2.3** ... **2.5**) bei Gleichgewichtsbedingungen dreht sich die Verbindungsfläche mit einem Winkel $\alpha = 90°$ oder $\alpha \neq 90°$, je nach der Art, wie sich die geometrischen und mechanischen Charakteristiken der Verbindung wechseln (E, I). Das Gleichgewicht wird erzielt für dieselbe mechanische Arbeit der Formänderung und dadurch verursacht es die Erscheinung des Krümmungsradius $\rho_1 = \rho_{1'}$ wenn $E_1 I_1 = E_{1'} I_{1'}$ und $\rho_1 = \rho_{1'}$ wenn $E_1 I_1 \neq E_{1'} I_{1'}$. Unter diesen Bedingungen hängt die Reisskraft P, nicht nur von den mechanischen Charakteristiken der Verbindung ab, sondern auch von ρ_1, $\rho_{1'}$ und α.

Diese Feststellung beweist das die Zugbeanspruchung der Klebeverbindung unter den Bedingungen von (§§ **2.3** ... **2.5**), die mechanischen Charakteristiken der Verbindung nicht reflektieren kann.

5. Bei der tangenzialen Beanspruchung wo die Unterlagen verhindert sind sich ihre Form zuverändern (wie in § **2.6**) findet die Formänderung und das Reissen der Verklebung unter dem Einfluss der tangenzialen Kräfte statt. Der Unterschied zwischen den transversalen Formänderungsmodulen G, der drei Elemente der Verbindung können auch normale Beanspruchungen erzeugen. Unter den Bedingungen des praktischen Versuches, kann man diese Beanspruchung vernachlässigen.

6. Bei der tangenzialen Beanspruchung, wenn die Unterlagen biegsam sind und ihre Form verändern können (die Fällen von §§ **2.7** ... **2.9**) findet eine Drehung der Verbindungsfläche mit einem Winkel φ statt abhängig von den geometrischen und mechanischen Charakteristiken der Verbindung, was leicht experimental festgestellt werden kann. Die Formänderung und das Reissen finden nach normalen und tangenzialen Kräften statt, bei der überschreitung der Einheitskraft.

Der Einfluss der Verklebungs Charakteristiken findet nur durch die Vermittlung der Winkels φ statt, aus diesem Grunde ist die Verbindung zwischen der Last und Formänderung unmittelbare als in den vorhergehenden Fällen (§§ **2.3** ... **2.5**).

7. Die Schlussfolgerung diese Arbeit ist, das für die Feststellung der Dauerhaftigkeit der Verbindung, sind die Beanspruchungen, die am wenigsten beeinflusst sind von den sekundären Faktoren, die wie den Fällen von §§ **2.1**, **2.6** und **2.10**.

Da es praktisch schwierig ist die Verklebungen für diese Fälle durchzuführen wählt man von den vielen Beanspruchunsmöglichkeiten die Fälle von §§ **2.8**, **2.9**, die im Augenblick der Versuche direckte Messungen der geometrischen und mechanischen Elemente erlauben und auch den Weit der Einheitskräfte beim Reissen auszurechnen.

Die Gleischgewichtgleichungen für die Fälle von §§ **2.3** ... **2.5** die in dieser Arbeit studiert wurden und welche sehr häufig in der Verklebungspraxis vorkommen können als Grundlage zur Annahme gewisser Lösungen der Verklebungen dienen.

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstull von
Lederzeugkonfektion

LITERATURVERZEICHNIS

1. Teodorescu C., Mocanu D. R., Buga M., *Îmbinări sudate*, Ed. tehn., Buc., 1967.
2. Tripa M., *Rezistența materialelor*. EDP, Buc., 1967.
3. Cociu V., *Tehnologia confecțiilor din piele*. EDP, Buc., 1966.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL COMPORTĂRII LA SOLICITĂRI MECANICE A ÎMBINĂRILOR PRIN LIPIRE

(Rezumat)

Lucrarea expune rezultatele studiilor întreprinse pentru găsirea unei metode de solicitare mecanică a îmbinărilor lipite. Analiza metodelor de solicitare mecanică a îmbinărilor lipite folosite în prezent a scos în evidență faptul că proprietățile mecanice ale substraturilor influențează în măsură considerabilă rezultatele determinărilor. S-a ajuns la concluzia că solicitările la care rezultatele determinărilor sînt influențate în cea mai mică măsură de proprietățile substraturilor sînt solicitarea normală, cînd substraturile sînt rigidizate, și solicitarea paralelă cu planul îmbinării, și în consecință se propune adoptarea uneia din aceste solicitări.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA VI
INDUSTRIE UŞOARĂ

D. K. 677.054

ÜBER DEN EINFLUSS DES UNGLEICHFÖRMIGKEITSGRADES DER WEBMASCHINE AUF DEN VORGANG DES SCHUSSANSCHLAGS AN DEN GEWEBERAND

VON

FILIP REICHER und CORNELIU LIŞMAN

Mitteilung an der IV. Textilkonferenz, Bukarest, der 18—21 September 1968

1. Einleitung

Die Theorie des Webevorganges und die Theorie der Dynamik der Webmaschine wurden in den letzten Jahren durch die Vertiefung einiger Fragen entwickelt, wobei Forscher aus mehreren Ländern Beiträge geleistet haben. Zwei Probleme erwecken, unter anderen, ein besonderes Interesse: Das Problem des Ungleichförmigkeitsgrades der Webmaschine, das in den letzten 40 Jahren der Untersuchung vieler Forscher unterzogen wurde, und das Problem des Schussanschlags, ebenfalls im Forschungsfeld in mehreren Ländern.

Es erscheint deshalb natürlich die Verbindung zwischen Ungleichförmigkeitsgrad der Webmaschine und Schussanschlag auf theoretischem und experimentellem Wege zu untersuchen.

2. Kurzer Überblick über der Vorgang des Schussanschlags

Im Augenblick des Fachvertrittes, nachdem ein Schussfaden ins Fach eingetragen wurde, ist die Spannung der Kette in der Nähe des Geweberandes gleich der des Gewebes. Das Blatt rückt vor und bewegt den Schussfaden dem Geweberand zu, dabei wird der Widerstand der Reibungskräfte, die sich der Bewegung des Schussfadens widersetzen, überwunden. Es bildet sich dadurch ein neues Gleichgewicht der Kräfte

$$R = T_1 - T_2, \tag{2.1}$$

wobei R die Kraft ist, die sich der Bewegung des Blattes widersetzt, bezogen auf einen Kettfaden, in p; T_1 — Spannung eines Kettfadens, T_2 — augenblickliche Spannung des Gewebes, bezogen auf einen Kettfaden.

Während der Fortbewegung stosst der neue Schussfaden auf den Geweberand, aber das Blatt rückt weiter forwärts, der aüssersten Totlage zu. Währenddessen wächst dauernd die Kraft R. Die Kraft T_1 wächst ebenfalls wegen der Dehnung des zwischen Strichbaum und Brustbaum frei gespannten Teiles der Kette, während die Kraft T_2 abnimmt. Im Endmoment dieses Vorganges, wenn das Blatt die Totlage erreicht hat, besteht nach [1] die Gleichung

$$R_{max} = T_{1max} - T_{2min}. \tag{2.2}$$

Dabei hat das Blatt zusammen mit dem Geweberand die Entfernung L zurückgelegt, die Vortuchgrösse. Vergleicht man die Diagramme der Kett- und Gewebespannungen, als Funktionen des Drehwinkels der Kurbelwelle, (Abb. 1) so ergibt sich Folgendes: Wenn die Kettspannung der Gewebespannung gleich ist, dann ist $T_1' = T_2'$. Der Höchstwert der Spannung T_1 ist $T_{1max} = T_1' + \Delta T_1$ und der Mindestwert Spannung T_2 ist $T_{2min} = T_2' - \Delta T_2$. Es folgt daraus, nach [2] $R_{max} = \Delta T_1 + \Delta T_2$, d.h. dass die Blattanschlagkraft eine Summe ist, die aus zwei Komponenten besteht: ΔT_1, die durch den Blattanschlag hervorgerufene Erhöhung der Kettspannung, und ΔT_2, die entsprechende Senkung der Gewebespannung.

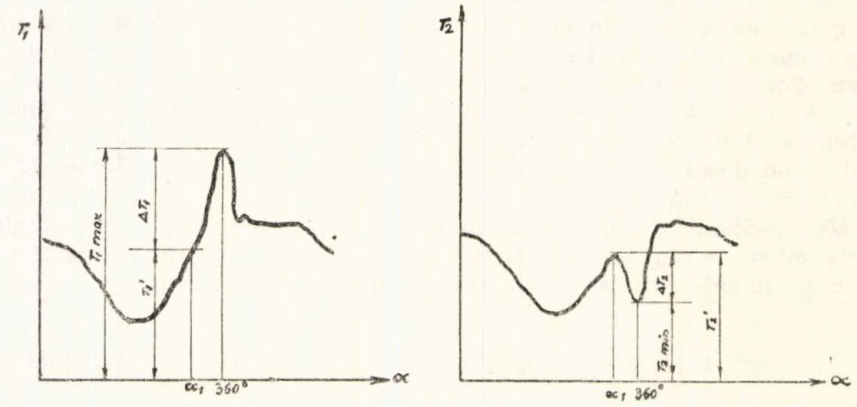


Abb. 1

Der Vorgang des Blattanschlags an den Geweberand wird studiert, indem man einen von folgenden zwei Aspekten näher analysiert: den geometrischen Aspekt und den physischen Aspekt. Quantitativ kann der geometrische Aspekt durch die Grösse des Vortuches (L) charakterisiert werden, was in vorliegender Arbeit nicht näher untersucht wird. Wir werden

näher den physischen Aspekt betrachten, der durch folgende drei Grössen charakterisiert werden kann: 1. Anschlagkraft (R_{max}); 2. Die Dauer des Vorgangs, von dem Augenblick des Kontaktes des Blattes mit dem Geweberand bis zum Augenblick der forderen Totlage des Blattes; 3. Geschwindigkeit des Blattes im Augenblick des Kontaktes mit dem Geweberand.

3. Einfluss des Ungleichförmigkeitsgrades der Webmaschine auf den physischen Aspekt des Schussanschlags

3.1. Blattanschlagkraft

Zahlreiche Forscher haben die Parameter studiert, die die Grösse der Blattanschlagkraft bedingen und es kann schliesslich darüber folgendes behauptet werden: a) Die Grösse der Blattanschlagkraft hängt von Parametern ab, die die Beschaffung des Gewebes und das Einstellen der Maschine betreffen; sie hängt nicht von den Massenkräften des Ladengetriebes ab. b) Die für die Blattanschlagkraft ausschlaggebenden Parameter sind: Schussdichte, Garnstärke in Kette und Schuss, Garnart, Gewebebindung. c) Die Blattanschlagkraft wird noch von der Kettspannung bei Fachvertritt, vom Fachvorschluswinkel und in sehr kleinem Masse von der Tourenzahl der Webmaschine beeinflusst.

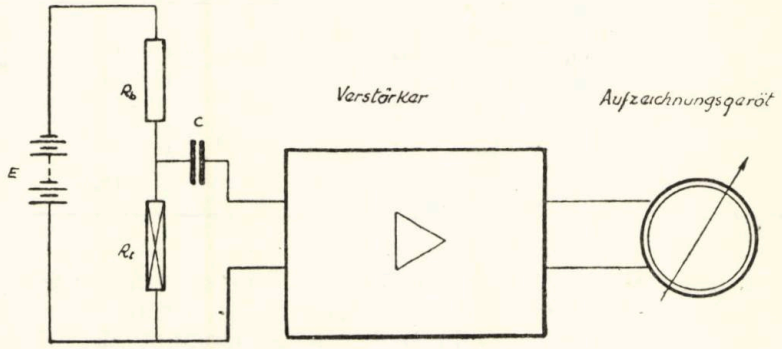


Abb. 2

Obiges in Erwägung ziehend, war es nicht zu erwarten das zwischen Ungleichförmigkeitsgrad der Maschine und Blattanschlagkraft eine funktionelle Verbindung bestehe. Um diese Hypothese experimentell zu untersuchen, wurde die Blattanschlagkraft an einer in Cluj (Rumänien) erzeugten Webmaschine vom Muster *AI* bei verschiedenen Werten des Ungleichförmigkeitsgrades verglichen. Es wurde dabei eine Einrichtung benutzt, die an dem Lehrstuhl für Weberei an der Technischen Hochschule von Jassy entwickelt wurde [3] (Abb. 2).

Um verschiedene Werte des Ungleichförmigkeitsgrades zu erhalten, wurde eine originelle Vorrichtung geschaffen, die Schwungstange mit veränderlichem Trägheitsmoment. Diese besteht aus einer Büchse, an die

zwei identische mit Gewinde versehenen Stangen radial angeschweisst wurden. Darauf werden 4 bleierne Gegengewichte in beliebiger Lage mittels Scheiben und Muttern befestigt, wobei man darauf achten muss, dass jeweils das Massenzentrum mit der Drehachse zusammenfällt. Je weiter die Gegengewichte von der Drehachse entfernt sind, um so grösser ist das Trägheitsmoment der Schwungstange.

In Tabelle 1 bedeuten J — Trägheitsmoment der Schwungstange, δ — Ungleichförmigkeitsgrad der Webmaschine, gemäss Formel

$$\delta(\%) = \frac{\omega_{max} - \omega_{min}}{\omega_{med}} 100, \tag{3.1}$$

wobei: ω_{max} — maximale Winkelgeschwindigkeit der Hauptwelle der Maschine, ω_{min} — Mindestgeschwindigkeit und ω_{med} — Durchschnittsgeschwindigkeit sind.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Schwungstange	J kp cm s²	δ %	Abb.
1	Die 4 bleiernen Gegengewichte in maximaler Entfernung von Drehachse	2,981	15,2	3
2	Nur 2 bleierne Gegengewichte; das Massenzentrum jedes Gegengewichtes 15 cm von Drehachse entfernt	1,535	16,7	4
3	Ohne Schwungstange	0	19,14	5

Es wurden 3 Versuche gemacht; bei den 3 Versuchen wurden von der elektronischen Einrichtung Kurven aufgezeichnet (Abb. 3 ... 5) die die Veränderung der Blattanschlagkraft bei jeder Drehung der Hauptwelle darstellen. Die Abbildungen weisen keine Unterschiede zwischeneinander auf. Es ist damit experimentell bewiesen dass die Grösse des Ungleichförmigkeitsgrades der Webmaschine die Blattanschlagkraft nicht beeinflusst.

3.2. Dauer des Vorganges des Blattanschlags

In einer früheren Arbeit [4] wurde gezeigt dass man in erster Annäherung die Winkelgeschwindigkeit der Hauptwelle der Webmaschine nach folgender Formel berechnen kann

$$\omega = \omega_{med}\left(1 + \frac{\delta}{2}\cos 2\alpha\right), \tag{2.3}$$

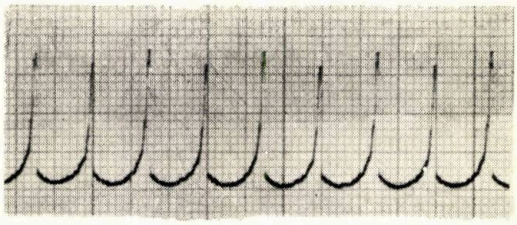


Abb. 3

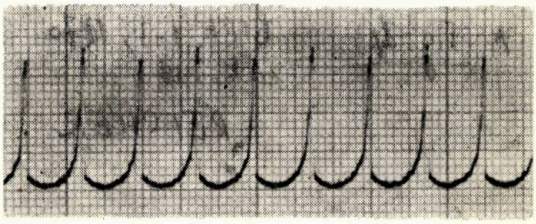


Abb. 4

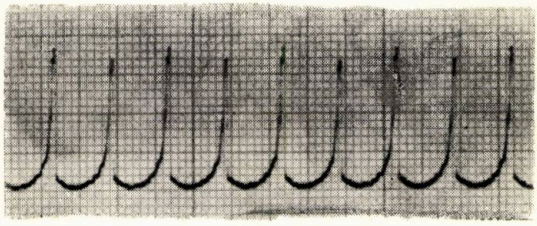


Abb. 5

wobei ω — momentane Winkelgeschwindigkeit ist, und α — fortlaufender Drehwinkel der Hauptwelle, gemessen vom Moment wo die Weblade in vorderer Totlage ist.

Die von dem Blatt zurückgelegten Wege werden bei einem nicht geschränkten Koppeltriebe nach der Formel berechnet

$$x = \frac{L_0}{L_c}\left[r(1 - \cos\alpha) + \frac{r^2}{2l}\sin^2\alpha\right] . \tag{3.3}$$

Dabei sind x — Weg den ein Punkt des Blattes zurücklegt, der in der Höhe des Geweberandes liegt; r — Kurbelradius; l — Koppellänge; L_0 — Entfernung des Geweberandes von Ladenachse; L_c — Entfernung des Ladenbolzens von Ladenachse.

Während des Vorgangs des Schussanschlags nimmt α Werte an, von α_1 (der grösser als 270° ist), bis $\alpha = 360°$. Infolge der Symetrie der trigonometrischen Funktionen, erhält man denselben Wert wenn man in der Formel den Winkel $\alpha_0 = 360° - \alpha_1$ benutzt. Somit ist α_0 der Drehwinkel der Hauptwelle, von dem Moment des Kontaktes zwischen Blatt und Geweberand bis zum Moment der äusseren Totlage der Weblade. Ist die Grösse des Vortuches L bekannt, so erhält man den Winkel α_0 aus der trigonometrischen Gleichung

$$L = \frac{L_0}{L_c}\left[r(1 - \cos\alpha_0) + \frac{r^2}{2l}\sin^2\alpha_0\right] . \tag{3.4}$$

Um die Dauer t_0 des Vorganges zu berechnen, bemerkt man dass $\alpha = \omega t$ ist, oder, um auch die Ungleichförmigkeit der Maschine in Betracht zu ziehen $\alpha = t\omega_{med}[1 + (\delta/2)\cos 2\alpha]$, oder

$$\alpha = t\omega_{med}\left(1 + \frac{\delta}{2}\cos 2\omega_{med} t\right) . \tag{3.5}$$

Schliesslich erhält man die Gleichung

$$\alpha_0 = t_0\,\omega_{med}\left(1 + \frac{\delta}{2}\cos 2\omega_{med} t_0\right) . \tag{3.6}$$

Konstruiert man eine Reihe von Diagrammen die die Funktion α_0 darstellen, mit verschiedenen Werten für t_0 und δ, so kann man für jeden Wert α_0 die gesuchten Werte für t_0 entnehmen und den Einfluss von δ beurteilen.

3.3. Geschwindigkeit des Blattes in Moment des Kontaktes mit dem Geweberand

Bei einem nicht geschränkten Ladengetriebe ist die Geschwindigkeit des Blattes im Moment des Kontaktes mit dem Geweberand

$$v_1 = r\omega_1 \frac{L_0}{L_c}\left(\sin\alpha_1 + \frac{r}{2l}\sin 2\alpha_1\right), \tag{3.7}$$

wobei ω_1 die Winkelgeschwindigkeit der Hauptwelle in dem gegebenen Moment ist. Die Ungleichförmigkeit der Drehung der Hauptwelle in Betracht ziehend, ersetzt man $\omega_1 = \omega_{med}[1 + (\delta/2)\cos 2\alpha_1]$ und erhält somit

$$v_1 = r\frac{L_0}{L_c}\left(\sin\alpha_1 + \frac{r}{2l}\sin 2\alpha_1\right)\omega_{med}\left(1 + \frac{\delta}{2}\cos 2\alpha_1\right). \tag{3.8}$$

Für eine bestimmte Grösse des Vortuches und folglich auch des Winkels α_1, sind alle Buchstaben der letzten Formel Konstanten, ausser δ. Es kann somit geschrieben werden

$$v_1 = A(1 + B\delta). \tag{3.9}$$

Um ein Beispiel anzuführen, betrachten wir eine Webmaschine die folgende Parameter besitzt: $r = 65$ mm, $l = 267$ mm, $L_0 = 765$ mm, $L_c = 728$ mm, $n = 210$ U/min. Bei verschiedenen Geweben, wo das Vortuch 2, 4, ..., 8 mm beträgt, erhält man aus obiger Formel die Ergebnisse von Tabelle 2.

Tabelle 2

L mm	$\alpha_0^\bullet$	v_1 mm/s
3	15°42′	502,0 (1 + 0,4268δ)
4	18°11′	577,5 (1 + 0,4026δ)
5	20°16′30″	639,5 (1 + 0,3799δ)
6	22°16′	697,7 (1 + 0,3564δ)
7	24° 6′36″	750,3 (1 + 0,3332δ)
8	25°49′30″	798,1 (1 + 0,3102δ)

Die Analyse der Formel und der Tabelle führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Geschwindigkeit v_1 des Blattes im Moment des Kontaktes mit dem Geweberand wächst linear mit dem Ungleichförmigkeitsgrad der Webmaschine.
2. Die Geschwindigkeit des Blattes wächst zugleich mit der Grösse des Vortuches.
3. Der Einfluss des Ungleichförmigkeitsgrades ist grösser wenn das Vortuch kleiner ist.

Von Wasiltschenko [5] ausgeführte Versuche zeigten dass ein aus dem Rohgewebe entfernter Schussfaden einen grösseren Verlust seiner Reissfestigkeit aufweist, wenn er vom Webblatt mit grösserer Ge-

schwindigkeit angeschlagen wurde. Die erste obige theoretische Schlussfolgerung führt zu einer Orientierung für den Webvorgang, nämlich zur Wahl kleiner Werte für den Ungleichförmigkeitsgrad der Webmaschine.

4. Schlussfolgerungen

In vorliegender Arbeit wurden zum ersten Mal in der technischen Literatur quantitative Zusammenhänge gefunden bezüglich Einfluss des Ungleichförmigkeitsgrades der Webmaschine auf den Vorgang des Schussanschlages. Dabei sind als originale Beiträge die Formeln (3.6) und (3.8) zu betrachten, ebenso wie die Auffassung über die Schwungstange mit veränderlichem Trägheitsmoment, als Mittel, an der Webmaschine Versuche mit veränderlichem Ungleichförmigkeitsgrad durchzuführen.

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Weberei

LITERATURVERZEICHNIS

1. Greenwood K., Cowhing W. T., *The Position of the Cloth Fell in Power Looms.* J. Text. Inst., 1956, **47**, *5*, pp. 241–254.
2. Wetzel S., Backman R., *Experimentelle Untersuchungen über den Webwiderstand.* Faserf. u. Textiltechn., 1965, **16**, *5*, S. 233–240.
3. Ştefănescu I., Marchiş A. ş.a., *Metodă şi aparat electric pentru studiul eforturilor dinamice produse de mecanismul vătalei la integrarea firului de bătătură.* Ind. textilă, 1968, **19**, *3*, pp. 155–158.
4. Irimiciuc N., Reicher F., *Untersuchung der Bewegung des Schützens durch das Fach des Webstuhls.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1959, **V (IX)**, *3–4*, S. 383–390.
5. Васильченко В. Н., *Исследование процеса прибоя утка.* Гизлегпром, М., 1959.

CU PRIVIRE LA INFLUENŢA NEREGULARITĂŢII MAŞINII DE ŢESUT ASUPRA PROCESULUI DE ÎNDESARE A FIRULUI DE BĂTĂTURĂ LA GURA ŢESĂTURII

(Rezumat)

După o scurtă privire asupra procesului îndesării firului de bătătură la gura ţesăturii, se prezintă mărimile ce pot caracteriza aspectele principale ale procesului: aspectul geometric şi cel fizic. Se studiază influenţa neregularităţii maşinii asupra mărimilor ce caracterizează aspectul fizic al procesului, folosind metode experimentale şi teoretice. Se deduc două formule inedite pentru aspectul fizic şi se foloseşte în cercetarea experimentală un dispozitiv original, volantul cu moment de inerţie variabil.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECȚIA IV
INDUSTRIE UȘOARĂ

C. Z. 677. 66

ASUPRA DETERMINĂRII PRODUCȚIEI MAȘINILOR DE TRICOTAT

DE

MIRCEA MATEESCU și RODICA BUDULAN

1. Elemente generale

Exploatarea rațională a mașinilor de tricotat nu se referă numai la montarea unor articole potrivite posibilităților mașinii, ci mai ales la folosirea integrală a capacității de producție. În prezent evidența producției mașinilor de tricotat se ține în diferite unități: kg, bucăți, m. Înregistrarea acestor producții se face folosind cîntărirea, numărarea și respectiv măsurarea.

După părerea noastră, aceste metode nu dau indicații suficiente în privința timpului efectiv de funcționare a utilajelor, cunoscînd că producția mașinilor de tricotat este direct proporțională cu finețea firelor (în sistemul tex) și cu lungimea ochiului, care depinde de structura tricotului.

Mașinile de tricotat moderne fiind prevăzute cu sisteme de înregistrare directă a numărului de rotații ale arborelui principal, numărul de rotații al fonturilor sau numărul de deplasări ale saniei cu lacăte, se poate folosi acest parametru pentru determinarea producției mașinilor de tricotat.

În lucrarea de față, în afara prezentării unor relații teoretice originale pentru determinarea P_p în diferite unități funcție de structura tricotului, se propun trei metode directe de determinare a P_p folosind diagrame de calcul particulare și generale.

În literatura de specialitate sînt date relații pentru calculul P_t pentru tricoturi la care lungimea ochiului în toate rîndurile raportului este constantă, ceea ce face ca aceste relații să poată fi folosite numai în cazul tricoturilor cu legături de bază.

Relațiile ce se propun aici pentru calculul producțiilor teoretice la diferite tipuri de mașini de tricotat țin seama de structura tricotului și de caracteristicile tehnice ale utilajelor folosite.

Asupra producției mașinilor de tricotat, în general, influențează următoarele elemente: N_a — numărul de ace în lucru, l_0 — lungimea ochiului (mm), S — numărul de sisteme, n — numărul de rotații pe minut

ale fonturilor sau numărul de deplasări pe minut ale saniei sau numărul de rotații ale arborelui principal, tex — finețea firelor, B — înălțimea ochiului (mm), A — pasul ochiului (mm), $n_{fi.n}$ — numărul firelor de urzeală năvădite în barele cu pasete la mașinile de tricotat cu urzeală, T' — timpul de lucru în min, T'_{ef} — timpul de lucru efectiv în min, T'_{ct} — timpul total de opriri în min.

Din enumerarea elementelor care determină producția teoretică și practică se observă că unele nu depind direct de structura tricotului, cum sînt N_a, S, n, T'_{ef}, tex, care sînt elemente date. Structura tricotului influențează direct asupra producției prin caracteristicile dimensionale l_0, A și B și prin felul ochiurilor care compun structura respectivă. Aceste elemente influențează atît producția exprimată în unități de greutate, cît și producția exprimată în unități de lungime sau de suprafață.

2. Relația generală de calcul a P_t (kg/T) în cazul tricoturilor simple

Pentru obținerea unei relații generale de calcul a producției teoretice în kg/T se consideră cazul tricoturilor neregulate, cu desene combinate, unde numărul ochiurilor din raport pe fața și pe spatele tricotului poate fi diferit.

Astfel:

$$P_t = q\, n_R, \tag{1}$$

în care P_t este producția teoretică în kg/T, q — greutatea firelor dintr-un raport de desen, n_R — numărul rapoartelor de desen executate în timpul T.

Greutatea raportului q se poate determina grupînd numărul de ochiuri de diferite tipuri de pe ambele părți ale tricotului, precum și cunoscînd lungimea și finețea firelor din calculul de proiectare:

$$q = \left(\sum_{i=1}^{n} n_{if}\, l_{if} + \sum_{i=1}^{n} n_{is}\, l_{is} \right) \text{tex}\, 10^{-9}, \tag{2}$$

în care n_{if} și n_{is} — numărul de ochiuri de diferite tipuri pe fața și pe spatele tricotului, l_{if} și l_{is} — lungimea ochiurilor de diferite tipuri în mm, pe fața și pe spatele tricotului.

Numărul de rapoarte executate în timpul T se determină cu relația

$$n_R = \frac{P_t(\text{m}^2/T)}{s_R(\text{m}^2)}, \tag{3}$$

unde P_t (m²/T) reprezintă producția teoretică în m²/T, s_R (m²) — suprafața raportului de desen în m².

Producția teoretică în m²/T se calculează cu

$$P_t(\text{m}^2/T) = P'_t(\text{m}/T)\, L_t(\text{m}), \tag{4}$$

în care P_t(m/T) este producția teoretică în m/T, L_t (m) — lățimea tricotului în m. Dar

$$(5) \qquad P_t(\mathrm{m}/T) = \frac{nSTh_R 10^{-3}}{S_R} \quad \text{și} \quad L_t(\mathrm{m}) = \frac{N_a b_R}{b} 10^{-3},$$

unde b_R și h_R reprezintă lățimea și înălțimea raportului de desen în mm, S_R — numărul de sisteme de formare a ochiurilor necesare pentru tricotarea completă a unei înălțimi de raport, b — lățimea raportului exprimată în numărul de șiruri pe față, N_a — numărul de ace dintr-o fontură.

Prin înlocuirea în relația (1) a tuturor elementelor calculate mai sus și simplificare rezultă:

$$(6) \qquad P_t = \frac{nSTN_a 10^{-9}}{S_R b}\left(\sum_{i=1}^{n} n_{if} l_{if} + \sum_{i=1}^{n} n_{is} l_{is}\right) \mathrm{tex}.$$

Relația (6) poate fi particularizată pentru orice structură de tricot.

a) *Tricotul glat* (fig. 1 *a*): $S_R = 1$, $b = 1$, $\sum_{i=1}^{n} n_{if} l_{if} = l_g$, în care l_g este lungimea ochiului (mm) în cazul tricotului glat, iar $\sum_{i=1}^{n} n_{is} l_{is} = 0$.

Atunci, pentru tricotul glat:

$$(7) \qquad P_t = nSTN_a l_g \,\mathrm{tex}\; 10^{-9}\ (\mathrm{kg}/T).$$

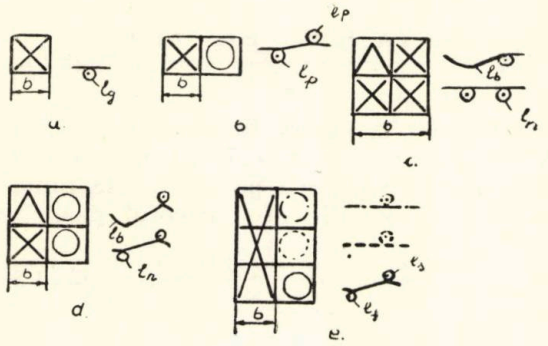


Fig. 1

b) *Tricotul patent* 1 : 1 (fig. 1*b*): $S_R = 1$, $b = 1$, $\sum_{i=1}^{n} l_{if} n_{if} = l_p$ și $\sum_{i=1}^{n} l_{is} n_{is} = l_p$ în care l_p este lungimea ochiului (mm) în cazul tricotului patent.

Deci, pentru tricotul patent 1 : 1

$$(8) \qquad P_t = nSTN_a 2l_p \,\mathrm{tex}\, 10^{-9}\ (\mathrm{kg}/T)\ .$$

În relația (8) apare factorul 2 deoarece N_a reprezintă numărul de ace dintr-o singură fontură.

c) *Tricot semifang pe o fontură* (fig. 1*c*): $S_R = 2$, $b = 2$, $\sum_{i=1}^{n} n_{if} l_{if} = 3l_n + l_b$ și $\sum_{i=1}^{n} n_{is} l_{is} = 0$, în care l_n și l_b reprezintă lungimea ochiurilor normale și a buclelor (mm).

Pentru tricotul semifang pe o fontură rezultă

$$P_t = \frac{nSTN_a(3l_n + l_b)\ \text{tex}\ 10^{-9}}{4}\ (\text{kg/T}). \tag{9}$$

d) *Tricot semifang pe 2 fonturi* (fig. 1*d*): $S_R = 2$, $b = 1$, $\sum_{i=1}^{n} n_{if} l_{if} = l_n + l_b$ și $\sum_{i=1}^{n} n_{is} l_{is} = 2l_n$, deci

$$P_t = \frac{nSTN_a(3l_n + l_b)\ \text{tex}\ 10^{-9}}{2}\ (\text{kg/}T). \tag{10}$$

e) *Tricot jacquard regulat plin în z culori* (fig. 1*e*): $S_R = z$, $b = 1$, $\sum_{i=1}^{n} n_{if} l_{if} = l_f$ și $\sum_{i=1}^{n} n_{is} l_{is} = zl_s$ în care l_f și l_s reprezintă lungimea ochiului pe față și pe spate.

Înlocuind în (6) se obține

$$P_t = \frac{nSTN_a(l_f + zl_s)\ \text{tex}\ 10^{-9}}{z}\ (\text{kg/}T). \tag{11}$$

f) *Tricot jacquard regulat neplin în z culori.* Deoarece aici acele care execută ochiurile pe spate formează rînduri complete la 2 sisteme consecutive, rezultă că numărul de ochiuri pe spate este jumătate din numărul ochiurilor pe spate din relația pentru tricotul jacquard plin. Deci

$$P_t = \frac{nSTN_a(l_f + zl_s/2)\ \text{tex}\ 10^{-9}}{z}\ (\text{kg/}T). \tag{12}$$

3. Relația generală de calcul a P_t (kg/T) în cazul tricoturilor urzite

Pentru obținerea relației generale se consideră tricoturile urzite la care consumul de fir este diferit în diversele rînduri de ochiuri ale raportului pentru fiecare bară cu pasete, iar năvădirea este neplină.

Se păstrează raționamentul și notațiile de la § 2. Astfel în (1)

$$q = \sum_{i=1}^{n} n_{0i} l_{mi}\ \text{tex}\ 10^{-9}, \tag{13}$$

în care n_{0i} este numărul de ochiuri din raportul tricotului executate din firele alimentate de diferite bare cu pasete, l_{mi} — lungimea medie a ochiurilor din raport pentru fiecare bară cu pasete (mm), tex_i — finețea firelor din diferitele bare cu pasete, iar în (3)

$$P_t\,(\text{m}^2/\text{T}) = \frac{nSTh_R}{h\ 10^3}\,\frac{N_a\,b_R}{b\ 10^3} \quad \text{cu} \quad s_R = b_R\,h_R\,10^{-6}, \tag{14}$$

în care h este înălțimea raportului în rînduri de ochiuri, b — lățimea raportului în șiruri de ochiuri sau numărul de pasete pe lățimea raportului de năvădire.

Prin înlocuirea elementelor calculate mai sus rezultă:

$$P_t = \frac{nSTN_a\,10^{-9}}{bh}\sum_{i=1}^{n} n_{0i}\,l_{mi}\ \text{tex}_i\ (\text{kg}/T). \tag{15}$$

Relațiile (6) și (15) conduc la rezultate exacte cu condiția determinării caracteristicilor dimensionale ale tricoturilor pentru care se calculează P_t. Cum însă practic în industrie proiectarea prealabilă a tricoturilor nu se face în toate cazurile, relațiile nu se pot utiliza și se recurge la determinarea P_p prin cîntărire, măsurare sau numărare.

De aceea în lucrare se propun o serie de metode pentru determinarea P_p, datele necesare putînd fi obținute de pe utilajele în funcțiune, fără a ridica probleme deosebite în ceea ce privește cunoașterea problemelor de structură a tricoturilor.

4. Diagrama de calcul a P_p funcție de structura tricotului și finețea firului, cunoscînd numărul de rotații ale cilindrului și discului într-un schimb

Elemente inițiale: finețea firului folosit, structura și caracteristicile dimensionale ale tricoturilor și caracteristicile tehnice ale mașinii.

Funcție de aceste elemente cunoscute se poate exprima P_p prin următoarea relație:

$$P_t\,(\text{kg}/T'_{ef}) = \frac{N_{tef}}{10^3}\,\frac{N_a Sl\ \text{tex}}{10^0} = m\,\frac{N_{tef}}{10^3}, \tag{16}$$

în care N_{tef} este numărul de rotații ale fonturilor în timpul T'_{ef} (se poate citi la contorul mașinii).

Se observă că P_p este funcție liniară de N_{tef}, în ipoteza cunoașterii valorilor pentru celelalte mărimi. Se trasează deci diagrama $P_p(\text{kg}/T'_{ef}) = f(N_{tef}(\text{mii rot}))$ (fig. 2).

Se obțin familii de drepte pentru o anumită finețe de fir și diferite valori ale parametrilor de structură (l).

Exemplu de determinare a P_p folosind diagrama; numărul de rotații efectiv, pe un schimb, citit la contorul mașinii se ia pe abscisă și la intersecția cu dreapta corespunzătoare finetii firului și lungimii firului din ochi, se citește pe ordonată producția. Pentru un tricot din fire de finețe 19 tex cu $l = 3{,}846$ mm (dreapta *1* din familia de drepte corespunzătoare finetii de 19 tex) pentru un $N_{tef} = 10500$ rotații, se citește pe ordonată $P_p = 43{,}6$ kg.

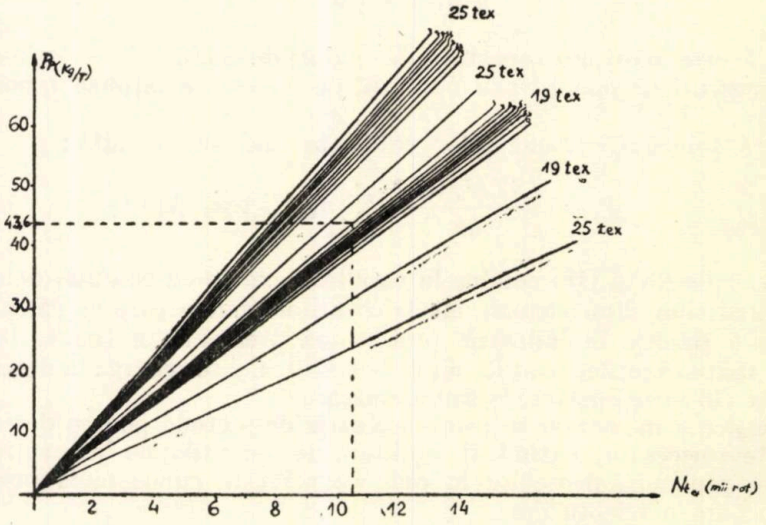


Fig. 2

5. Metodă directă de calcul în cazul tricoturilor metraj

Se urmărește elaborarea unei diagrame de calcul pentru P_t în kg/sistem, în cazul mașinilor patent și în kg/sector în cazul mașinilor interlock, cunoscînd viteza de alimentare v_a în m/min.

Viteza de alimentare v_a este un parametru folosit curent la reglarea mașinilor circulare de tricotat. Acest parametru se verifică periodic pentru a sesiza eventualele modificări ale consumului de fir. Citirea v_a se face direct pe scala aparatului de măsură etalonată în m/min. Pornind de la v_a, relația pentru determinarea P_t în kg/T la mașinile interlock este:

$$P_t = v_s \frac{480 \text{ tex}}{10^6} s \text{ (kg/}T\text{)}, \tag{17}$$

în care s este numărul de sectoare.

Pentrucă la tricoturile cu desene de legătură v_a nu este constantă la toate sectoarele, se construiește o diagramă de calcul pentru P_t în kg/sector, urmînd ca apoi să se calculeze P_t în kg pe mașină. Anume

(18) $$P_t = v_a \frac{480 \text{ tex}}{10^6} \text{ kg/}sT \text{ iar } P_t = \sum_1^i n_{si} P_{ti}/sT.$$

Pentru determinarea lui v_a prin calcul se utilizează relația $v_a = nN_a l_0/10^3$ (m/min sector) în care N_a este numărul de ace dintr-o fontură.

În scopul construirii unei diagrame generale de calcul pentru o anumită gamă de diametre de mașini și valabilă pentru orice structură de tricot, trebuie determinate $v_{a\max}$ și $v_{a\min}$. Astfel:

(19) $$v_{a\max} = \frac{n_{\max} N_{a\max} l_{0\max}}{10^3} \text{ și } v_{a\min} = \frac{n_{\min} N_{a\min} l_{0\min}}{10^3}.$$

Se propune construirea unei diagrame pentru intervalul teoretic $v_{a\max} \dots v_{a\min}$, în cazul mașinilor interlock cu diametru $D = 18 \dots 44$ țoli, $K = 20$ E și $n = 16 \dots 36$ rot/min, pentru fire de bumbac și lînă de diferite finețe.

Atunci $N_{a\min} = \pi D_{\min} K = 1\,128$ ace, $N_{a\max} = \pi D_{\max} K = 2766$ ace.

Pentru determinarea intervalului de variație a lungimii ochiurilor se folosește intervalul de variație a coeficientului de umplere liniar δ_l, pentru tricoturile patent, interlock și derivate ale acestora. Astfel:

$l_{\min} = T$ pentru depunerea de bătătură, în care T este pasul acului, $l_{\min} = 25{,}4/20 = 1{,}27$ mm indiferent de finețea și natura firelor prelucrate;

$l_{\max} = \delta_{l\max} F$, în care $\delta_{l\max} = 35$ și F este grosimea firului în stare liberă.

Tabelul 1

Natura și finețea firelor	F mm	$l_{\min}$ mm	$l_{\max}$ mm	$v_{a\min}$ m/min sect.	$v_{a\max}$ m/min sect.	$P_{t\min}$ kg/sector	$P_{t\max}$ 480'
Bumbac 2 14 tex	0,211	1,27	7,38	22,9	1 470	0,308	19,75
Bumbac 29 tex	0,214	1,27	7,50	22,9	1 492	0,319	20,8
Bumbac 25 tex	0,198	1,27	6,93	22,9	1 380	0,275	16,5
Bumbac 19 tex	0,1725	1,27	6,04	22,9	1 200	0,209	10,95
Bumbac 14 tex	0,1635	1,27	5,22	22,9	1 070	0,154	7,2
Lînă 28 tex	0,252	1,27	8,83	22,9	1 765	0,308	23,8
Lînă 23 tex	0,203	1,27	7,10	22,9	1 415	0,253	15,6
Lînă 25 tex	0,213	1,27	7,45	22,9	1 485	0,275	17,85

În tabelul 1 sînt date valorile lui F, $l_{\min}$, $l_{\max}$, $v_{a\min}$, $v_{a\max}$, $P_{t\min}$, $P_{t\max}$, pentru toate cazurile prezentate în fig. 3. Cu datele din tabelul 1 se construiește diagrama, cu ajutorul căreia se poate citi direct P_t pentru $v_a =$ = const., determinat prin măsurare pe mașină. Această diagramă poate

fi folosită la orice maşină circulară de tricotat de finețe $K = 20$ E, indiferent de structura tricotului. Dacă este vorba de o maşină circulară patent, v_a reprezintă viteza de alimentare pe sistem, iar P_t citită pe diagramă reprezintă P_t în kg/sistem 480'.

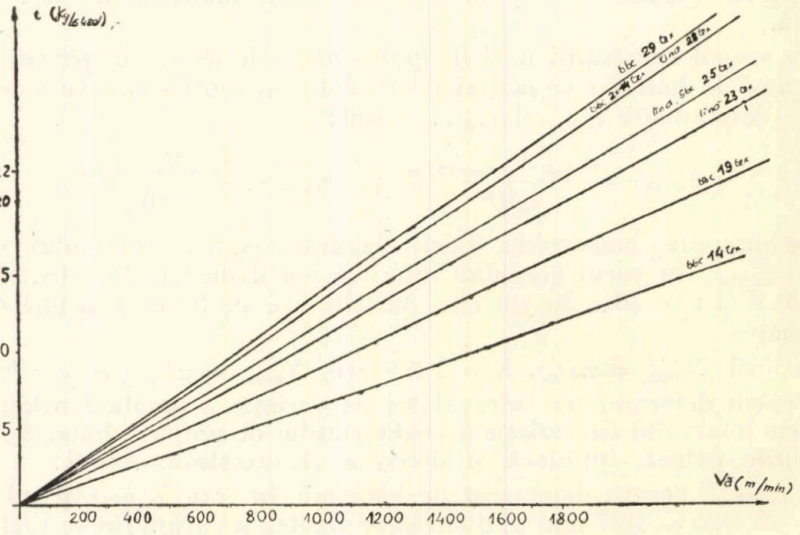


Fig. 3

Pentru maşinile din ţara noastră, la tricoturile de diferite structuri, $v_{a\max}$ nu depăşeşte 300 m/min. Pe aceste considerente a fost construită diagrama practică (fig. 4) la o scară ce asigură o precizie de 0,001 kg/sector pentru P_t şi de 0,5 m/min pentru v_a.

Folosind înregistrarea contorului de turaţie N_{tef}, se poate trece de la P_t în kg/sector 480' la P_p în kg/sector 480'. Astfel, pentru o maşină dată se cunoaşte $n_{\min}$ şi $n_{\max}$ cu care se poate calcula $N_{t\min}$ şi $N_{t\max}$.

$N_{t\min} = n_{\min}\,480$, care determină $P_{t\min}$, iar $N_{t\max} = n_{\max}\,480$, care determină $P_{t\max}$.

Pentru o anumită viteză de lucru n (rot/min), $N_{t\max} = n\,480$ care determină pe $P_{t\max}$ pentru viteza respectivă. Dar, $N_{tef} < N_{t\max}$ din cauza opririlor. Astfel

$$\eta = \frac{N_{tef}}{N_{t\max}}, \tag{20}$$

în care η este randamentul în funcţionare. Rezultă:

$$P_p \text{ (kg/sector 480')} = P_{t\max} \text{ (kg/sector 480')}\ \eta, \tag{21}$$

în care $P_{t\max}$ reprezintă producţia teoretică maximă pe sector pentru

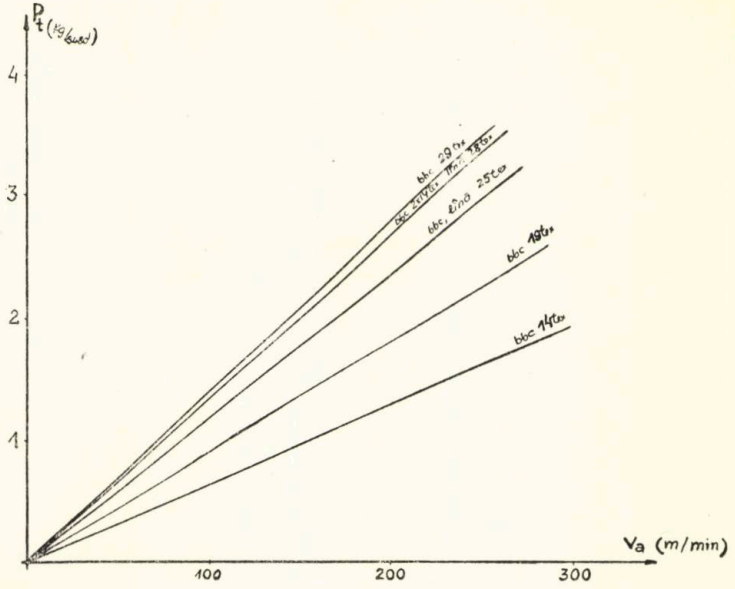

4
3
2
1
100
200
300
Va (m/min)

Fig. 4

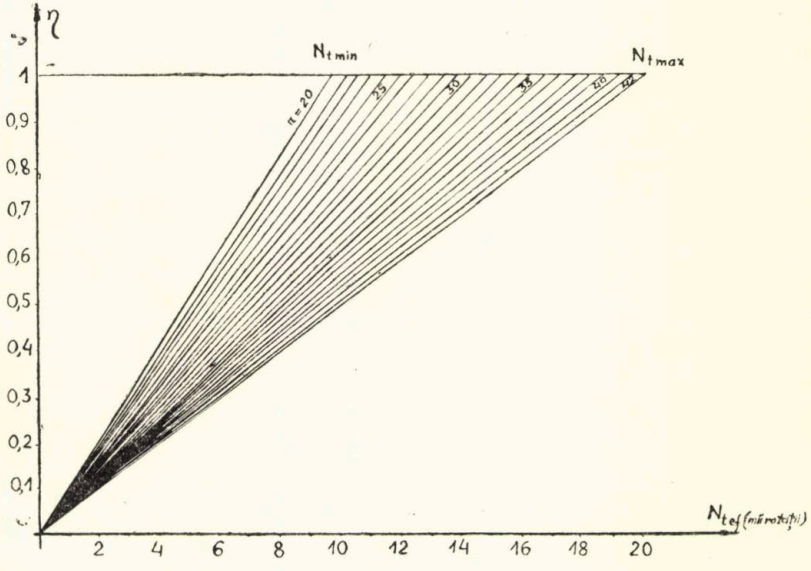

η
Nt min
Nt max
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

Fig. 5

viteza de alimentare constantă prin măsurare. Aceasta se citește direct pe ordonata diagramei practice funcției de v_a constatată. Dar

$$\eta = \frac{N_{ts} - N_{ti}}{N_{t\max}}, \tag{20'}$$

unde N_{ts} este citirea contorului la sfîrșitul schimbului, N_{ti} — citirea contorului la începutul schimbului și $N_{t\max} = n\ 480$. În concluzie:

$$P_p\ (\mathrm{kg}/T) = \sum_{1}^{n} n_{is} \frac{P_{ti}}{sT}\ . \tag{22}$$

Pentru a evita calculul randamentului în funcționare se poate folosi diagrama din fig. 5.

6. Diagrama pentru determinarea directă a randamentului

Diagrama pentru determinarea randamentului în funcționare η funcție de N_{tef}, s-a construit pentru intervalul de variație a turației la mașinile interlock Kovo unde $n = 20 \ldots 40$ rot/min, cunoscînd faptul că pentru $N_{tef} = N_{t\max}$, randamentul $\eta = 1$. Astfel, pentru N_{tef} constatat prin diferența $N_{ts} - N_{ti}$, o verticală ridicată din punctul respectiv de pe abscisă intersectează dreapta pentru turația respectivă într-un punct corespunzător valorii lui η care se citește direct pe ordonată.

7. Concluzii

Metoda prezentată pentru determinarea lui P_p elimină operația de cîntărire a tricoturilor colectate la sfîrșitul fiecărui schimb. De asemenea această metodă permite întocmirea unei evidențe concrete a timpului efectiv de funcționare a mașinilor, ceea ce duce la descoperirea rezervelor existente privind exploatarea intensivă a utilajelor. Evidența concretă a timpului efectiv de funcționare a mașinilor permite urmărirea în timp a randamentului în funcționare. În cazul unor articole stabile ca structură și materie primă (natură și finețe), metoda prezentată permite aprecierea corectă a calității materiei prime de la diferiți furnizori.

Primită la 22 X 1960

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tricotaje

ON THE PRODUCTION DETERMINING OF THE KNITTING MACHINES

(Summary)

In this paper, out of the presentation of some original theoretical relations for determining the production in various unities of measurement according to the structure of the knitting, three methods for determining the production using calculus diagrams are proposed.

Some general computing relations of the knitting machines production, which produce simple and warp knittings according to the structural specific features of the knittings and the technical data of the machines are proposed and afterwords these relations are particularised for different structures.

Since not alwayes projection of the knitting is made, three determining methods of the theoretical and practical production are proposed, having the functioning machines data, as:

a) the determining method of the theoretical and practical production according to the knitting structure, the fineness count of yarns and the number of rotations of the needles beds per eight hours (the diagram P_p (kg/8h) $= f(N_t)$);

b) the determining method of the theoretical production per system according to the fineness count of yarns and knowing the feeding speed per system (m/min) without being affected by the knitting structure (diagram P_t (kg/8h) $= f(v_a)$);

c) the computing method of the practical production, knowing the efficiency of the machine (diagram $n = f(N_t)$).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECŢIA VII

ŞTIINŢE ECONOMICE

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 1—2, 1970

СЕКЦИЯ VII

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 1—2, 1970

SECTION VII

ECONOMICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 1—2, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE ECONOMICE

C. Z. 330.18

ŞTIINŢELE ECONOMICE LA IAŞI ÎN PERIOADA 1890—1900

DE

P. MÂLCOMEŢE, C. NICOLICIOIU şi GEORGETA MACARIE

Cercetarea literaturii didactice şi ştiinţifice din Iaşi de la sfîrşitul secolului al XIX-lea, arată că şi în această perioadă în Moldova au existat preocupări pentru problemele economice, pentru teoriile care se elaborau în acest domeniu, care erau propagate fie de la catedrele universitare, fie prin diferitele publicaţii ale timpului, sau lucrări separate. Lucrările apărute, fără să aibă o notă de originalitate, merită atenţie datorită faptului că au propagat unele idei progresiste pentru perioada respectivă în domeniul ştiinţei economiei politice şi în acelaşi timp conţin referiri importante cu privire la problemele practice ale dezvoltării economiei României.

În lucrarea de faţă[1]) se prezintă unele aprecieri critice asupra principalelor idei ce se desprind din cursurile şi lucrările profesorilor de ştiinţe economice din Iaşi în perioada 1890—1900.

În această perioadă la Iaşi, găsim următorii profesori şi publicişti pe tărîmul ştiinţei economice: Gheorghe Roiu — suplinitor la catedra de economie politică a Universităţii din Iaşi, 1889—1891; Eugen Ionescu — suplinitor la catedra de economie politică a Universităţii din Iaşi, 1891—1893; Nicolae Basilescu — profesor de economie politică la Universitatea din Iaşi, 1893—1896; Iorgu Radu — suplinitor la catedra de economie politică de la Universitatea din Iaşi, 1896—1900; Vasile I. Radu — profesor de economie politică la Şcoala comercială de gradul II din Iaşi.

Gheorghe Roiu şi Eugen Ionescu nu au avut nici un fel de scrieri sau publicaţii în domeniul ştiinţelor economice. De aceea ne vom opri doar asupra principalelor idei din lucrările lui Nicolae Basilescu, Iorgu Radu şi Vasile I. Radu.

---

[1]) Ea face parte dintr-o lucrare mai amplă, care a fost comunicată la sesiunea ştiinţifică a Institutului Politehnic din Iaşi, din 26—29 iunie 1958.

Nicolae Basilescu

A fost profesor de economie politică la Universitatea ieșeană în perioada 1893—1896. Printre lucrările sale din domeniul economiei politice, citãm: *Economia politică clasică și noua școală germană*, București, 1895; *Economia politică și ideia socială*, București, 1900; *Studii sociale. Prima serie, talpa țării*, București, 1902; *L'industrie roumaine*, Bucarest, 1910; *Cursul de economie politică*.

Din cercetarea lucrărilor sale am reținut, între altele, idei prețioase cu privire la obiectul economiei politice. N. Basilescu arată în acest sens că economia politică are ca obiect studiul vieții economice și face parte din științele sociale. Ea este o știință realistă și exactă ca metodă, istorică și socială ca obiect. A devenit o știință realistă și exactă o dată cu școala germană, printre reprezentanții căreia îl enumeră și pe Karl Marx. „În loc să invidieze ca un oarecare economist englez laboratorul unui chimist — spunea Basilescu — economistul modern descinde în mijlocul societății, în incinta marelui laboratoriu, unde pe fiece zi, infinite experiențe se îndeplinesc și caută acolo în chiar viața reală adevăratele principii ale științei noastre" [1, p. 6].

Subliniind caracterul realist și exact al economiei politice, Basilescu arată că „Oricît am voi să construim în capul nostru teorii și doctrine sociale sau economice, dacă ele nu repansă pe fapte culese din viața reală a popoarelor, bine controlate și coordonate, nu vom reuși să construim decît niște „casteluri în Spania" care la prima licărire a soarelui, la întîia apariție a realității vor dispare ca niște umbre, ca niște vise" [2, p. 84]. El atribuie economiei politice caracterul de știință istorică și socială ca obiect, deoarece viața economică a popoarelor este un produs istoric și social.

Vorbind despre legătura cu celelalte științe, N. Basilescu arată că economia politică este în cea mai strînsă legătură cu dreptul, pentru care este o piatră de încercare, întrucît: „... toate actele vieții civile se exercită sub imperiul economiei politice" [3, p. 146].

Totodată el arată legătura economiei politice cu istoria, socotind istoria ca o știință auxiliară a economiei politice și exprimînd ideia valoroasă că prin istorie nu înțelege istoria capetelor încoronate, nici a oamenilor mari, ci a popoarelor, studiind felul lor de a fi, de a trăi, gradul lor de cultură și dezvoltarea lor economică.

Prin operele lui Basilescu se propagă idei deosebit de prețioase pentru acel timp cu privire la munca productivă și la repartiția venitului național. Astfel el arată că singurul mijloc prin care se produc bunurile materiale e munca omului, iar economia politică se interesează numai de munca îndreptată către dobîndirea bunurilor materiale. După Basilescu, activitatea oamenilor trebuie îndreptată către producția de bunuri materiale căci agricultura, de exemplu, oricît ar produce sînt oameni care să consume, în timp ce comerțul și funcțiile publice, întrecînd o limită, devin inutile și chiar vătămătoare. Numărul celor ocupați în comerț și funcțiile publice este un indicator care arată starea economică a unei țări. „Dacă sînt prea

mulți, se va ști că caracterele se lîncezesc, oamenii devin lași, munca dispare, poporul decade" [3, p. 274]. Și mai departe el arată că „a diminua numărul lor (comercianții și funcționarii — n.n.) e un țel social înalt" [3, p. 276].

După N. Basilescu starea economică a unei țări depinde de venitul național[2]) nu atît ca mărime, cît mai ales în ceea ce privește modul său de distribuire. Există o distribuție irațională atunci cînd venitul național se concentrează în mîinile cîtorva membri ai societății. „... acolo sînt miliardari și un imens proletariat (din cauza centralizării veniturilor o mare parte din populație rămîne pe drumuri în mizerie)" [3, p. 361]. Repartiția venitului național este considerată de Basilescu foarte importantă deoarece de ea depinde soarta, sănătatea, viitorul unei țări.

Salariul muncitorilor e influențat de necesitățile de întreținere ale muncitorului, de calificarea lui, de nivelul la care se stabilește inițial și de lupta muncitorilor. În compararea salariilor trebuie avute în vedere salariile reale, întrucît numai ele arată adevărata stare a salarizării. Pe această bază N. Basilescu ajunge la concluzia că la sfîrșitul sec. al XIX-lea situația muncitorilor se înrăutățește în sensul că idealul lucrătorilor se ridică, iar mijloacele pentru satisfacerea lui sînt insuficiente, deși ei trăiesc mai bine decît în trecut. Această constatare este deosebit de importantă și de actuală. Tot în legătură cu problema salariilor, N. Basilescu combate legea de aramă a lui Lasalle, arătînd că sporirea salariilor nu implică o creștere a numărului muncitorilor, ci o îmbunătățire a situației lor.

Deși constată importanța unei juste repartiții a venitului național și pauperizarea proletariatului, limitat de concepțiile sale de clasă, N. Basilescu nu numai că nu dă soluții pentru rezolvarea reală a acestor probleme, ci din contră consideră capitalul ca ceva imanent oricărui proces de producție, iar plusvaloarea ca o retribuire normală a capitalului, după cum salariul este o retribuire a muncii. În ceea ce privește situația muncitorilor, el arată că relele clasei muncitoare nu se pot înlătura, ci doar diminua.

În lucrările lui N. Basilescu se întîlnesc idei în legătură cu dezvoltarea economiei naționale, în care, un loc de seamă îl ocupă poziția sa cu privire la necesitatea dezvoltării industriei noastre naționale. El spune în acest sens că: „... orice trebuință colectivă sau individuală pe care un popor o simte, trebuie să o satisfacă prin propriile lui sforțări și numai cînd nu poate să recurgă la schimb" [3, p. 259]. În România posibilități existau, căci după părerea sa, dezvoltarea industriei este în funcție de resursele de bogății de care dispune un stat și de climă. „... interesul nostru ar fi să aducem cît mai multe industrii aici pentru a da valoare materiei prime" [3, p. 20], întrucît important pentru o țară este gradul ei de dezvoltare tehnică și culturală, îndreptarea activității către ramurile productive: agricultură, industrie, comerț. Astfel, materia primă existînd, s-ar produce mult și țara ar fi scutită de biruri străine.

---

[2]) Prin venit național, Basilescu înțelege produsul social.

Se ştie că perioada de sfîrşit a secolului al XIX-lea corespunde începutului pătrunderii capitalului străin în industria noastră petrolieră. Basilescu se pronunţă împotriva exportului petrolului care e „pîinea industriei naţionale" şi este pentru dezvoltarea industriei petroliere în ţara noastră. Dacă s-ar favoriza exportul petrolului, atunci consecinţa ar fi că industriile străine ar găsi un combustibil mai ieftin şi industria naţională unul mai scump — cărbunele. El este de asemenea împotriva monopolizării petrolului de vreo societate şi susţine reglementarea lui de către stat. Industria petrolului nu o priveşte ca o industrie în sine, ci ca un auxiliar al industriei noastre. Combate teoria liberului schimb şi este pentru intervenţia statului în dezvoltarea industrială. Propune şi pentru România introducerea protecţionismului vamal care „trebuie să fie un ansamblu, iar nu să protejăm numai pe cutare industrie de frînghii ori de cisme" [3, p. 527].

Basilescu considera că statul trebuie să creeze mijloace pentru a face să propăşească o industrie naţională, să încurajeze exportul, „care va avea de efect invitarea muncii naţionale de a produce alte lucruri de acelaş fel şi să se schimbe raportul cu statele străine, căci altfel economia ţării se duce de rîpă".

Vorbind despre industrie, o clasifică în: industrie extractivă; industrie agricolă ce are ca obiect cultivarea pămîntului; industrie manufacturieră sau mecanică, care are ca obiect transformarea materiei prime; industrie comercială, care transportă diversele produse la consumatori. Deşi include comerţul în industrie, totuşi am arătat mai sus că-l priveşte diferit faţă de celelalte industrii.

Referindu-se la agricultură, arată că problema agrară nu şi-a găsit încă o rezolvare datorită faptului că legile s-au elaborat de sus, de cei care nu cunosc îndeaproape ţăranul. Agricultura intensivă este singurul remediu al agriculturii, iar pentru îmbunătăţirea situaţiei ţăranilor, propune să li se asigure mijloace de a munci, să li se dea instrumente de muncă şi să li se reducă impozitele. „Dacă veţi însuma ceea ce ţăranul plăteşte — spune Basilescu — veţi vedea că contribuţiunile îi absoarbe aproape 50% din venitul brut. El nu are venitnet. Ceea ce cîştigă abia îi ajunge să trăiască, este sub minimum de existenţă" [3, p. 513].

Vasile I. Radu

Doctor în drept de la Universitatea din Bruxelles şi licenţiat al Facultăţii de drept din Bucureşti — profesor de economie politică la Şcoala comercială de gradul II din Iaşi. Deşi Vasile I. Radu nu a funcţionat la o catedră universitară, activitatea sa bogată pe tărîm didactic şi publicistic a fost apreciată la timpul respectiv, în raportul prezentat Universităţii din Bucureşti asupra lucrărilor propuse pentru obţinerea catedrei de economie politică şi finanţe a Facultăţii de drept de la Universitatea „Al. I. Cuza" din Iaşi. Referindu-se la lucrarea cea mai de seamă a lui V. I. Radu, *Expunerea principiilor de economie politică*, Iaşi, 1899, N. Basilescu arată în raportul său „...ea dovedeşte că, candidatul stăpîneşte

bine întreaga materie a economiei politice, că el a ştiut să facă o alegere judicioasă între diversele opiniuni în prezenţă şi că este în curent cu noile tendinţe introduse decurînd în această ştiinţă" [3]).

Din lucrările găsite, lucrări ce au fost publicate în unele reviste ale vremii chiar din străinătate, iar altele ca lucrări apărute în volume separate amintim: *Principii de economie politică*, Iaşi, 1890; *Intervenţiunea statului şi industriile naţionale*, Bucureşti, 1892; *Ştiinţele sociale, legi economice* Bucureşti, 1899; *Expunerea principiilor economiei politice*, Iaşi, 1899; *Brevete de invenţiuni*, Bucureşti, 1899.

V. I. Radu fără a avea o concepţie originală în lucrările sale, are totuşi meritul de a fi abordat diferite probleme ridicate de teoria economică, cît şi încercarea de a dezbate chestiuni practice ale economiei ţării noastre din acea vreme. El singur mărturiseşte în acest sens în prefaţa lucrării sale „Principii de economie politică", că intenţia sa a fost de „a face pe cît posibil un rezumat al cercetărilor mai recente" [4, p. 3].

Ceea ce după părerea noastră constituie un lucru pozitiv la V. I. Radu este încercarea de a rezolva din punct de vedere teoretic noţiunile de legi sociale şi ştiinţe sociale, încercare făcută într-o lucrare cu acelaşi nume. Chiar în capitolul introductiv al lucrării, autorul îşi pune întrebarea dacă progresul social este guvernat de legi şi dacă legea progresului este independentă de voinţa omului sau nu. V. I. Radu răspunde afirmativ „... dacă există o lege a progresului — spune el — însemnează că există şi o ştiinţă întemeiată pe această lege. Societatea dar nu stă pe loc. Ea păşeşte înainte în puterea unor legi" [5, p. 3].

În dezvoltarea societăţii, V. I. Radu desprinde o latură economică arătînd că există legi economice întrucît există o dezvoltare economică a societăţii. Astfel, el atribuie economiei politice caracterul de ştiinţă, definind-o ca „ştiinţa care constată legile generale, determinînd activitatea şi eficacitatea silinţelor omeneşti, pentru producerea şi bucurarea (însuşirea — n.n.) de diferite bunuri pe care natura nu le acordă gratuit şi spontan omului" [6, p. 42].

Încercînd să deosebească ştiinţele sociale de celelalte ştiinţe, el găseşte distincţia şi în privinţa metodei de cercetare arătînd că pentru ştiinţele sociale este caracteristică metoda istorică de cercetare, care este o metodă ştiinţifică. El arată astfel, vorbind de ştiinţele sociale că „...aceste ştiinţe uzează pentru cercetarea adevărurilor lor de procedeuri tot aşa de ştiinţifice, ca şi celelalte ştiinţe" şi că „spiritul ştiinţific nu lipseşte nici din cercetările cu care se ocupă ştiinţele sociale" [5, p. 16].

El nu desprinde însă caracterul de clasă al ştiinţei economiei politice şi al ştiinţelor sociale în general, atribuindu-le rolul unor ştiinţe ce se situează deasupra claselor şi care determină ordinea socială. „Economia politică — spune el — prezintă utilitate pentru că prin învăţămintele ei face să domnească în societate ordinea, stabilitatea, respectul legilor şi al societăţii" [4, p. 10].

---

[3]) Raport prezentat Universităţii din Bucureşti, p. 10.

V. I. Radu este preocupat îndeaproape de problemele practice ale politicii economice duse de statele capitaliste în perioada respectivă şi anume, aceea a trecerii capitalismului spre stadiul său ultim — imperialismul. Aceasta este perioada în care statul capitalist intervine tot mai mult în viaţa economică spre a consolida poziţiile burgheziei şi a înăspri relaţiile de subjugare economică şi politică a maselor Asemenea fenomene s-au oglindit pe frontul teoretic în lucrările apărute în acea vreme. În rîndul acestora poate fi citată şi lucrarea lui V. I. Radu *Intervenţiunea statului şi industriile naţionale*, Iaşi, 1892.

Lucrarea dezbate două probleme principale şi anume: dezvoltarea industrială a României şi rolul statului în viaţa economică a ţării.

Adept al burgheziei în plină dezvoltare, V. I. Radu se ridică împotriva curentelor care susţineau că în România nu este posibilă decît dezvoltarea agriculturii, arătînd că dimpotrivă este necesar şi posibil să se dezvolte şi celelalte ramuri economice. El spune: „chestiunea pe care o discutăm şi care ni se pune momentan înainte e aceasta: fi vom veşnic numai plugari, ori vom avea posibilitatea şi chiar va trebui să ne producem în ţară tot de ce avem nevoie?" În sprijinul acestei idei, el arată că, simplul fapt că pămîntul românesc este bogat şi roditor, nu înseamnă necesitatea mărginirii doar la o activitate agricolă. Nu numai ţările cu trecut industrial, susţine V. I. Radu, nu numai acelea în care mai multe serii de generaţii s-au succedat adăugînd mereu la fondul lăsat fiecăreia din ele de generaţia precedentă, nu numai acele ţări pot lupta cu succes pe marea piaţă universală. Dimpotrivă, există o tradiţie de muncă industrială şi în România. Susţinîndu-şi afirmaţia el arată că, „acum o sută de ani, testemelurile şi borangicurile româneşti aveau mare căutare în răsărit", că „femeia ambasadorului francez la Constantinopol, marchiza de Lavalette, prezentîndu-se la un bal la Paris cu o rochie făcută din testemeluri româneşti, a atras prin aceasta atenţiunea tuturor celor prezenţi asupra producţiunii noastre" [7, p. 40]. Alexandru cel Bun scoate metale de la Baia, unde se crede că era şi o fabrică de monede. El citează pe Al. D. Xenopol, care în lucrarea sa „Studii economice" arată că în Muntenia şi Moldova există o serie de industrii ca cea a culturii gîndacilor de mătase, extragerea petrolului, industria cerei etc., care alimentau un comerţ intens cu străinătatea. Dezvoltarea industriilor în România era posibilă cu atît mai mult cu cît posedam din abundenţă materiile prime pe care V. I. Radu le socoteşte ca „cele dintîi lucruri pe care orice ţară se sileşte a le avea mai ieftine". În acel timp, arăta el, România exportă „producte naturale ale pămîntului şi importă mai ales produse fabricate care s-ar putea pre bine produce şi în ţara noastră" [7, p. 45].

V. I. Radu socotea că dezvoltarea industriei era posibilă pe baza intervenţiei statului în viaţa economică. În legătură cu rolul şi poziţia statului în,raporturile economice el desprindea trei curente: neintervenţie absolută (laissez faire, laissez passer); amestecul infinit al statului; intervenţia statului numai parţial. V. I. Radu adoptă numai pe acesta din urmă care corespundea întru totul cu interesele claselor dominante ale vremii (burghezia şi moşierimea).

Faptul că V. I. Radu milita de pe poziţiile burgheziei prin susţinere intervenţiei parţiale a statului în raporturile economice, reiese şi mai clar cînd arată la ce trebuie să se refere această intervenţie. Statul, susţinea el, nu trebuie să îngrădească iniţiativa particulară (crearea de noi întreprinderi industriale), aceasta nefiind în interesul general, deoarece industriile statului produc cu cheltuieli mai mari decît întreprinderile particulare. „Statul — spune el — este un mecanism greoi şi complicat, ceea ce face că în practică el este mai înapoiat decît particularul. El merge odată cu masa cea mare, fiind expresiunea ei şi se ştie că progresul în o societate nu se realizează decît cu condiţiunea ca cîţiva aleşi să meargă înainte, dar la o distanţă oarecare. Deci, invenţii noi, metode noi, mai degrabă vor fi puse în pratică de particularul interesat decît de stat, reprezentant al intereselor generale" [7, p. 57]. El susţine că statul trebuie să-şi limiteze rolul la instrucţiunea oamenilor, la pregătirea cadrelor necesare diferitelor industrii naţionale. Necesitatea dirijării producţiunii de către stat, trebuie să se rezume „fie pentru a forma lucrători manuali, fie pentru a ne da lucrători intelectuali". În acest sens el vede necesară înfăptuirea învăţămîntului elementar general şi îndrumarea tinerilor absolvenţi de şcoli nu către funcţii de stat, ci către activităţi productive. El citează ca exemplu măsura luată de primăria din Iaşi, care a înfiinţat pe lîngă şcoala de meserii un atelier unde lucrau absolvenţi ai şcoalei pe contul primăriei, tocmai cu scopul de a atrage pe tinerii intelectuali spre munci practice. „Ceea ce face Primăria din Iaşi — conchide autorul — trebuie să facă şi statul cu absolvenţii şcoalelor comerciale şi industriale" [7, p. 55].

(Gh.) Iorgu Radu

Printre profesorii care au ţinut cursul de economie politică în ultimul deceniu al veacului al XIX-lea, la Universitatea din Iaşi, se numără şi Iorgu Radu. După cum rezultă din Anuarul Universităţii din Iaşi pe anul 1895—1896, p. 127, Iorgu Radu a urmat după Nicolae Basilescu, la catedra de economie politică a Universităţii din Iaşi la data de 13 martie 1896 cu gradul de profesor suplinitor. Remarcăm faptul că Iorgu Radu este menţionat în lista profesorilor Universităţii din Iaşi şi sub numele de Gh. Radu — Doctor în Drept de la Universitatea din Gand, numit ca profesor suplinitor la catedra de economie politică, în martie 1896, calitate în care a funcţionat pînă in anul 1900[4]).

Lucrările cu caracter economic care au fost tipărite şi care au rămas de la Iorgu Radu, sînt: *Producţiunea din economia politică*, Fălticeni, 1896; *Economia politică*, vol. I (*Producţiunea*) şi vol. II (*Repartiţiunea*), Iaşi, 1898.

Economia politică vol. I care a apărut în anul 1898, este o reeditare a „Producţiunii din economia politică" ce apăruse în 1896, într-o formă mai îngrijită. Aceste lucrări constituie părţi ale cursului de economie politică pe care l-a ţinut la universitatea din Iaşi. Structura cursului de economie politică publicat, este asemănătoare cu aceea a lucrării lui Em. de Laveleye, „Élementes d'économie politique".

[4]) V. anuarele Universităţii din Iaşi, pe anii 1898—1899, p. 131 şi pe anul 1899, p. 86.

Nu ne propunem să analizăm critic conținutul de idei al primelor două volume ale cursului său de economie politică, mai ales că nu constituie o contribuție personală în istoria gîndirii economice din țara noastră, ci să reliefăm unele probleme economice care au fost în mod corect propagate de el în condițiile ultimului deceniu al sec. al XIX-lea.

În legătură cu cele două volume ale cursului de Economie politică, publicate de Iorgu Radu, amintim aprecierea pe care o face „Raportul prezentat Universității din București asupra lucrărilor propuse pentru obținerea catedrei de economie politică și finanțe a Facultății de Drept de la Universitatea din Iași" de N. Basilescu în anul 1899. În raport se arată că lucrările lui I. Radu, nu prezintă o valoare științifică însemnată „cu toate că nu sînt lipsite de oarecare merite".

În volumul I al cursului de economie politică *Producțiunea*, atunci cînd tratează despre mașinism în capitolul „Inconvenientele mașinilor", scoate în evidență în mod just, unele din urmările introducerii mașinilor în producție, asupra situației clasei muncitoare. El remarcă faptul că pe lîngă foloasele ce societatea trage de pe urma mașinilor, se ivesc și neajunsuri pentru clasa muncitoare — cum ar fi o muncă istovitoare, deci o intensificare a muncii și anumite boli. Pentru a înlătura răul — subliniază I. Radu — datoria guvernului este de a interveni și a acorda o protecție muncitorilor, fie prin reducerea numărului de ore de lucru, fie prin aplicarea regulilor de igienă pentru a înlătura pericolul contractării bolilor sociale ce s-au semnalat.

Remarcînd că o dată cu introducerea mașinilor, datorită intensificării muncii, muncitorii contractează diferite boli, el subliniază că „modul de aplicațiune a mașinilor nasce răul, iar nu introducerea lor în industrie" [8, p. 437].

I. Radu, arată că mașinile în sine nu provoacă răul pentru clasa muncitoare, ci felul cum ele sînt folosite în condițiile capitalismului. „Mașinile prin ele însăși, nu sînt vinovate de răul ce-l fac, acest rău provine de la modul întrebuințării lor, iar acest mod de întrebuințare, schimbîndu-se și răul va înceta" [8, pp. 435—436].

Desigur, nu trebuie să se creadă că I. Radu, atunci cînd scria de „modul întrebuințării lor" se referea la relațiile de producție capitaliste și ar fi propus schimbarea lor. El semnala inconvenientele ce decurg din modul capitalist al întrebuințării mașinilor și opina pentru schimbarea unor forme de organizare în cadrul cărora se foloseau mașinile păstrîndu-se nealterate relațiile de producție capitaliste.

Printre fenomenele pe care le-a semnalat și asupra cărora și-a spus părerea a fost și lupta clasei muncitoare pentru reducerea zilei de muncă, luptă care a însoțit toată perioada ultimei jumătăți a veacului al XIX-lea. Se știe că deși revendicarea zilei de muncă de 8 ore a fost proclamată încă în 1866 de către congresul muncitorilor din America și de către congresul Internaționalei I-a, în urma propunerii lui Marx, abia în 1919, cînd burghezia a fost cuprinsă de spaimă în fața creșterii mișcării revoluționare, reprezentanții mai multor țări capitaliste au încheiat la Washington o convenție

cu privire la introducerea pe scară internaţională a zilei de muncă de 8 ore. În România chiar şi după 1919, cu toată legiferarea zilei de muncă de 8 ore „ziua mijlocie de muncă era de 9—12 ore" [9, p. 299].

Arătînd că era necesar să se reducă ziua de muncă, I. Radu opina pentru a se da mai „multă atenţie murmurului ce muncitorimea îl înalţa de 8 ore de lucru pe zi" şi „statul acolo unde poate interveni pe calea regulamentului sau a legii să caute a da satisfacţiune acestei cereri" [8, p. 452]. I. Radu se pronunţa pentru o intervenţie a statului în scopul de a mijloci diferendul dintre industriaşi şi muncitori cu privire la ziua de muncă. Remarcînd în mod just ideia că introducerea maşinilor trebuie să ducă la micşorarea timpului de lucru, el a arătat că „ceea ce trebuie să cerem de la maşini nu e numai să producă şi să tot producă dar prin ele omenirea să capete mai mult timp slobod" [9, p. 453].

Se cunoaşte faptul că o dată cu introducerea maşinilor în condiţiile relaţiilor de producţie capitaliste, deci o dată cu creşterea compoziţiei organice a capitalului, asistăm la formarea suprapopulaţiei relative. Sesizînd acest fenomen I. Radu, arată că „... nu putem trece cu vederea acest fapt grav precum nici acela al crizelor ce introducerea maşinilor provoacă între muncitori, înlocuindu-i şi privîndu-i de lucru, asuprindu-i, dacă putem spune aşa, de „lieu gagne pain". I. Radu nu se declara de acord cu teoria compensaţiei, larg răspîndită în acea vreme, teorie potrivit căreia o dată cu introducerea maşinilor muncitorul înlocuit de maşină, găseşte imediat loc în producţie în altă ramură. Aceasta ar însemna „a vorbi de muncitori ca de nişte cantităţi neglijabile", şi adaugă:„Aceasta nu ne e ertat şi acolo unde răul se semnalează, trebuie cercetat, şi economistul are însărcinarea de a nu-l ascunde sau trece cu vederea, dar a indica remediul" [8, p. 458].

Căutînd să argumenteze cu exemple faptul că în întrebuinţarea capitalistă maşina înlătură pe muncitor din producţie, Iorgu Radu relatează că în 1887 la Tg. Ocna-Bacău, funcţionarea funicularului ce transporta sarea de la salină pînă la gară a prilejuit lipsa de lucru a cărăuşilor din jurul oraşului, cărăuşi care — zice el — s-au ridicat contra funicularului.

Referindu-se tot la ideia înlăturării muncitorilor din procesul de producţie (ca urmare a folosirii capitaliste a maşinilor — n.n.), Iorgu Radu arată că nu trebuie să lăsăm ca muncitorul să fie victima acestui fenomen. „Lucrătorul — scria I. Radu — n-are altă avere decît braţele lui, munca sa, cînd de această muncă el este expropiat în interesul binelui general al societăţii (a se citi în interesul capitalismului — n.n.) el nu trebuie lăsat să piară, o indemnisare i se cuvine şi societatea, adecă statul în asemenea caz trebuie să-i vină în ajutor, fie prin a căuta să dea muncitorilor înlocuiţi de lucru, fie prin a le veni în ajutor pînă ce vor găsi aiurea vreo altă ocupaţie" [8, p. 462].

Desigur că această concepţie despre soluţiile ce trebuiesc adoptate atunci cînd muncitorii sînt lipsiţi de lucru, reflectă influenţa reformismului burghez sub care se găsea I. Radu. Ideia este preluată de la Em. de Laveleye care o susţine în „Élementes d'économie politique".

În volumul II al cursului de economie politică, intitulat *Repartiținea*, Iorgu Radu propagă unele idei progresiste cu privire la mișcarea fenomenelor economice.

În capitolul denumit „Marea și mica cultură", arată că spiritul de tovărășie există în societate iar în România existau tovărășiile formate de țărănime pentru creșterea oilor pe baza unui izlaz comun. El este de părere că și în domeniul culturii plantelor s-ar putea forma asociații. Printre avantajele ce le prezintă tovărășia, el remarcă îmbunătățirile necesare ce s-ar aduce solului, construcțiile și irigațiile ce s-ar putea realiza în condițiile asociațiilor.

Desigur că Iorgu Radu — așa cum mărturisește și el — reliefînd existența unor tovărășii pentru cultivarea în comun a pămînturilor, sau pentru creșterea în comun a animalelor, nu era partizanul numai a marii proprietăți, ci arăta că în condițiile menținerii micii proprietăți „pe calea asociațiunilor", se poate realiza marea producție.

Iorgu Radu împărtășește punctul de vedere progresist potrivit căruia forma proprietății a evoluat, că aceasta se poate schimba „cînd interesele societății o reclamă" [10, p. 89].

În această ordine de idei arătînd neajunsurile ce ar prilejui „legea majoratului" propusă de P.P. Carp, pentru a împiedica parcelarea continuă a proprietății mici, Iorgu Radu găsea că interesul sătenilor cerea stabilirea unei proprietăți colective pentru fiecare sat. Aceste obști, ar fi permis practicarea unei culturi agricole mari, lucru care ar fi corespuns interesului general. Așa cum remarcă Iorgu Radu, „cu proprietatea colectivă s-ar putea înrădăcina tovărășia în industria agricolă și ar avea de rezultat stabilirea marii culturi atît de avantajoase societății în general" [10, p. 85].

Este adevărat că I. Radu nu venea cu o măsură revoluționară de a se schimba baza economică a orînduirii respective, iar soluțiile ce le propunea erau reformiste și nu revoluționare (de exemplu „statul e acela ce are îndatorirea de a menține echilibrul între forțele diferitelor pături ce alcătuiesc societatea" sau „fără vreo zguduire și pe nesimțite se va realiza progresul" [10, p. 203]) datorită și limitelor impuse gîndirii sale de condițiile social-economice în care a scris. Dar el susținea și propaga o idee progresistă și anume că „unele stări de lucruri sînt supuse schimbărilor ce timpul le impune". „Omenirea — scria I. Radu — prin esența ei este perfectibilă și merge către propășire, a ne ridica cu înverșunare contra unei îndemnări mai bune în ordinea economică și a nega constatarea rălelor este a ne opune progresului" [10, p. 203].

Remarcăm și faptul că I. Radu a cunoscut și uneori a propagat, împărtășindu-le sau nu, și unele teze ce aparțin lui K. Marx, cu privire la fenomenele economice, fără însă a fi un marxist. De exemplu, în capitolul „Profitul față cu salariul" din vol. II al cursului său de economie politică, subliniind că este un adevăr evident faptul că pe măsură ce un întreprinzător va reduce mai mult salariile, va crește și profitul, face trimitere la K. Marx, reprezentînd — desigur fragmentar — teoria marxistă cu privire la esența

plusvalorii. El prezintă într-o formă clară teza lui Marx care reliefează faptul că întreprinzătorul capitalist cumpără forţa de muncă la valoarea ei valoare, „care constă în cele trebuitoare existenţei şi propagaţiunei muncitorului", şi aşa în calitate de proprietar beneficiază de valoarea ei de întrebuinţare, adică de proprietatea forţei de muncă de a crea valori mai mari decît propria ei valoare. „De aici rezultă — scria Iorgu Radu reproducînd ideile lui Marx — un excedent care e plus-valuta ce constituie *interesul* şi *în acelaşi timp profitul întreprinzătorului*; cu alte cuvinte această plusvalută este munca realizată de muncitor şi care nu i-au fost plătită."

În acest capitol Iorgu Radu nu arată în mod expres că împărtăşeşte sau nu teoria marxistă cu privire la esenţa plusvalorii, dar lasă să se desprindă ideia că el nu i-ar opune altă părere. Este adevărat că Iorgu Radu promite în acest capitol că „părerea lui Marx asupra profitului faţă cu salariile o voi studia mai pe larg, cînd voi trata despre diferite şcoli economicce." Cum însă în cele două volume ale cursului de economie politică ce le-a tipărit nu are un capitol despre diferitele şcoli economice, nu puteam avea certitudinea, nici că a respins, nici că a împărtăşit întru totul teza marxistă asupra esenţei plusvalorii. Remarcăm doar ca un merit al lui I. Radu faptul că prin intermediul cursului de economie politică a prezentat — aşa cum am arătat, fragmentar şi în treacăt — dar în mod just concepţia lui Marx despre plusvaloare.

Iorgu Radu citează pe Marx şi împărtăşeşte punctul de vedere potrivit căruia Malthus nu a fost primul care s-a ocupat de problemele populaţiei şi că el (Malthus) nu a făcut decît să copieze pe L. Stewart, Townsend şi Wallace. Iorgu Radu nu împărtăşeşte „teoria" lui Malthus în legătură cu populaţia.

Din cele relatate rezultă că Iorgu Radu nu este un gînditor economic de sine stătător. Aşa cum mărturiseşte şi el, pentru sprijinirea opiniilor sale, s-a servit de gîndirea economică a lui Ad. Smith. J. St. Mill, Fr. Bastiat, M. Blok, Em de Laveleye, etc. El face parte din acei gînditori burghezi români, care, în a doua jumătate a veacului al XIX-lea au manifestat înclinaţii către economiştii burghezi din alte ţări, acceptînd uneori necritic ideile lor cu privire la posibilităţile armoniei de interese între clasele sociale din capitalism, explicînd superficial şi neştiinţific unele fenomene, procese şi categorii economice.

Apreciat din punct de vedere al propagării unor idei progresiste, în condiţiile limitelor impuse gîndirii sale de condiţiile social-economice în care a scris, considerăm că Iorgu Radu şi-a adus o modestă contribuţie la propăşirea ştiinţei economice în perioada ultimei decade a secolului al XIX-lea.

Primită la 28 XII 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de economie politică
şi
Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi

MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1948 BUDAPEST

BIBLIOGRAFIE

1. Basilescu N., *Economia politică clasică şi noua şcoală germană.* Buc., 1895.
2. Basilescu N., *Introducţiune la economia politică.* Buc.
3. Basilescu N., *Economia politică şi ideea socială.* Buc., 1900.
4. Radu V. I., *Principii de economie politică,* Iaşi, 1890.
5. Radu V. I., *Stiinţele sociale, legi economice.* Buc., 1899.
6. Radu V. I., *Expunerea principiilor economiei politice.* Iaşi, 1899.
7. Radu V. I., *Intervenţiunea statului şi industriile naţionale.* Iaşi, 1892.
8. Radu I. (Gh.), *Economia politică.* Vol. **I**, *Producţiunea,* Iaşi, 1898.
9. * * * Internaţionala Roşie a Sindicatelor, Organ al Sindicatelor Roşii, 1926, nr. *9—19 (68—69).*
10. Radu I. (Gh),. *Economia politică.* Vol. **II**, *Repartiţiunea,* Iaşi, 1898.

LES SCIENCES ÉCONOMIQUES À JASSY DE 1890 À 1900

(Résumé)

Les sciences économiques à Jassy dans les années '90 du XIX-ème siècle ont été illustrées par *Eugen Ionescu, Gheorghe Roiu, Nicolae Basilescu, Vasile I. Radu* et *Iorgu Radu.* La communication présente critiquement leur conception économique.

F 1812
F 1812

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

SERIE NOUĂ

Tomul XVI (XX)

Fasc. 3—4

1970

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848
1970 JUN 9.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

SERIE NOUĂ

Tomul XVI (XX)

Fasc. 3—4

1970

1989

COLEGIUL DE REDACŢIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOŢIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIŞ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (preşedinte)

BME KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
1812
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

COMITETELE DE REDACŢIE ALE SECŢIILOR

I. MATEMATICĂ.
MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

Prof. dr. doc. Al. Climescu
Prof. em. Gh. Ciobanu
Prof. dr. doc. V. Petrescu

II. CHIMIE INDUSTRIALĂ

Prof. em. dr. doc. M. Dima
Prof. dr. ing. Gh. Chiriţă
Conf. ing. Gh. Botez

III. ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

Prof. dr. doc. N. V. Boţan
Prof. dr. ing. D. Bărbulescu
Prof. dr. ing. L. Sebastian

IV. MECANICĂ TEHNICĂ

Prof. dr. doc. T. Fărcaş
Prof. ing. G. d'Albon
Conf. ing. Cr. Linde

V. CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

Prof. dr. ing. C. Ciobanu
Conf. ing. Vl. Boghian
Conf. dr. ing. A. Radu

VI. INDUSTRIE UŞOARĂ

Prof. ing. I. Ştefănescu
Conf. ing. V. Copilu
Conf. ing. V. Cociu

VII. ŞTIINŢE ECONOMICE

Conf. P. Mâlcomete
Conf. A. Jeanrenaud

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratosztály
366/1972

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
KÖZPONTI
1848
KÖNYVTÁRA

REDACŢIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Conf. dr. ing. ALFRED BRAIER (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4 1970

SUMAR

Pag.

Secția I

MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

J. L. ROBINSON (S.U.A.), O ecuație Abel (engl., rez. rom.) 1

AL. CLIMESCU, Soluții periodice ale unei ecuații integrale singulare (engl., rez. rom.) 5

D. MANGERON și M. N. OGUZTÖRELI (Canada), Sisteme matematice cu diverse structuri. (I) Studiul unei clase de ecuații funcționale-integrale (franc., rez. rom.) 9

L. ELSNER (R.F.G.), Procedee iterative pentru rezolvarea ecuației matriceale $X^2 - A = O$ (germ., rez. rom.) 15

I. ENESCU, Asupra algebrelor semisimple necomutative de ordin finit (rom., rez. franc.) 25

ȘT. RUSCIOR, Despre o funcție numerică care caracterizează paralelismele parțiale în S_n (rom., rez. franc.) 29

A. BRAIER, Funcții trigonometrice și hiperbolice pe algebre și formule de tip Euler (engl., rez. rom.) 37

I. ENESCU, Algebre reversive (franc., rez. rom.) 47

K. P. HADELER (R.F.G), Comportarea funcțiilor convexe într-un număr finit de puncte și în mare (germ., rez. rom.) 51

I. T. KIGURADZE (U.R.S.S.), Asupra unor probleme la limită neliniare (I) (rusă, rez. rom.) 57

F. NEUMAN (Cehoslovacia), Construcția ecuațiilor diferențiale cu soluții periodice coexistente (engl., rez. rom.) 67

A. CORDUNEANU, Ecuații funcționale cu operatori monotoni (franc., rez. rom.) 77

M. M. CLARK (Anglia), Asupra unei aproximări prin diferențe finite (engl., rez. rom.) 81

Pag.

T. AKAZA, K. MORITA, T. SHIMAZAKI (Japonia), Observații asupra construcției nomogramelor în R^3 (engl., rez. rom.) 87

P. CRĂCIUNAȘ, Asupra transformatei Fourier a distribuțiilor (I) (engl., rez. rom.) 91

I. RUSU, Bazele unei geometrii reprezentative de corespondență cu direcția de proiectare ortogonală (rom., rez. germ.) 99

C. I. STAICU, Contribuții la dezvoltarea analizei dimensionale generale (franc., rez. rom.) 109

C. COMSTOCK (S.U.A.), Metoda fazei staționare și interacțiunea dintre mai multe unde (engl., rez. rom.) 117

C. ACKER, Considerațiuni asupra arbitrarietății mișcărilor politropice ale unui fluid ideal (franc., rez. rom.) 127

S. K. DUBE (India), Asupra efectului sucțiunii și injecției variabile asupra curgerii hidromagnetice între două plane paralele (engl., rez. rom.) 133

I. MERCHEȘ, Asupra legii conservării energiei în magnetohidrodinamică (engl., rez. rom.) 139

V. K. SUD (India), Efortul hidromagnetic la o sferă ce oscilează într-un mediu vîscos conductor aflat în rotație (engl., rez. rom.) . . 145

J. H. VAN VLECK (S.U.A.), Teoria grupurilor pentru degenerarea de permutare în cazul a patru electroni și principiul de excluziune al lui Pauli (engl., rez. rom.) 159

L. SOFONEA, Concepția cuantică nerelativistă a cîmpului electromagnetic și a microparticulelor încărcate (I) (franc., rez. rom.) . . . 167

C. CIOBANU, M. MOISE, Efecte galvanomagnetice la cărbunele spectral dotat cu diferite metale (franc., rez. rom.) 179

Secția II

CHIMIE

AL. DUCA, M. GĂBURICI, Studiul determinării urmelor de elemente prin voltamperometrie anodică (engl., rez. rom.) 1

T. GOLGOȚIU, A. LUCA, J. LINDE, I. HÎNCU, M. URSU, Considerații asupra unor factori ce determină agresivitatea solurilor (II) (rom., rez. franc.) 9

I. ROȘCA, Polimeri de coordinație ai acetilacetonatului de fier (III) cu acid difenilsulfonic (rom., rez. rusă) 15

J. GOLDSTEIN, M. DIMA, Extragerea seleniului din nămolurile indigene provenite din instalațiile de fabricare a acidului sulfuric (franc., rez. rom.) 25

O. A. REUTOV, K. P. BUTIN, I. P. BELEȚKAIA (U.R.S.S.), Metodă polarografică de determinare a acizilor CH (rusă, rez. rom.) . . . 33

KIM TAL-HEN, CR. SIMIONESCU, Studiul polimerizării esterilor metilici ai acidului propiolic cu trietilamină (II) (franc., rez. rom.) . . 53

Pag.

I. CURIEVICI, D. PERETZ, CR. CAPATU, A. ANDREESCU, Cercetări privitoare la influența turbionării asupra schimbului de căldură între medii eterogene gaz — solid și pereți (rom., rez, engl.) . . 59

R. Z. TUDOSE, M. LUNGU, Transfer de masă însoțit de reacție chimică în sisteme fluid—solid necatalitice. (II) Un caz particular al modelului omogen (rom., rez. franc.) 75

I. CURIEVICI, I. ENESCU, Asupra determinării coeficientului de exces de aer în cazul arderii incomplete (rom., rez. franc.) 83

CH. POPESCU, E. ANDRONESCU, I. POPA, Cultura intercalată a cartofului cu porumbul (rom., rez. franc.) 89

Secția III

ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

V. PETRESCU, TR. BALAN, M. CREȚU, P. GAVRILESCU, Asupra unui caz particular al efectului magnetorezistiv la semiconductoare (rom., rez. germ.) 1

H. ROSMAN, Bobine și condensatoare liniare cu pierderi în regim permanent periodic nesinusoidal (rom., rez. franc.) 7

TR. GIOSAN, M. VOICU, Formule de aproximație și de interpolare prin polinoame, folosind determinanți Vandermonde (franc., rez. rom.) 13

V. M. STARJINSKI, V. I. KOROZA (U.R.S.S.), Asupra teoriei ghidurilor de undă (II) (rusă, rez. rom.) 21

D. BĂRBULESCU, I. SUCHAR, E. KLOETZER, A. CREȚU, Dispozitiv electromagnetic cu cuplu alternativ (rom., rez. franc.) 31

E. SIMION, D. GLIGOR, GH. MÎNDRU, Multiplicator de frecvență cu excitație prin impulsuri (franc., rez. rom.) 39

M. ANTONIU, Teraohmmetru utilizînd logometru electrostatic cu variație de tensiune (rom., rez. franc.) 47

R. MĂGUREANU, I. ANDRONE, AL. POPESCU, O metodă recuperativă de determinare a caracteristicilor mașinilor sincrone (engl., rez. rom.) 55

C. SAAL, A. HEGEDÜS, Mișcări vibropercutoare periodice ale oscilomotorului bifazat sincron reactiv (franc., rez. rom.) 61

I. BEJAN, G. BALABAN, Studiul modulatorului magnetic cu ieșire la frecvență dublă ca element de măsură a fazei (germ., rez. rom.) 71

Z. MURGU, Regimurile tranzitorii la conectarea unui servomotor de curent continuu. (I) Servomotor cu excitație independentă (engl., rez. rom.) 85

M. VOICU, Contribuție la determinarea influenței parametrilor inductivi și capacitivi ai bobinelor cilindrice, asupra solicitărilor izolației transversale a bobinei supuse la unda de impuls de tensiune (II) (franc., rez. rom.) 97

Pag.

Secţia IV

MECANICĂ TEHNICĂ

D. MANGERON şi M. N. OGUZTÖRELI (Canada), A. I. IASULIONIS (U.R.S.S.), F. M. ARSCOTT (Anglia), Calculul cu ajutorul maşinilor electronice digitale a soluţiilor modelelor matematice din fizică şi tehnică (I) (ital., rez, rom.) 1

A. BRAIER, Răspunsul frecvenţial al sistemelor de ordinul întîi la intrări modulate în amplitudine. (I) Intrări cu modulaţie armonică simplă (engl., rez. rom.) 7

S. DELEANU, N. IRIMICIUC, S. NEAGU, Asupra solidului cu masă variabilă. (I) Caracteristici dinamice (franc., rez. rom.) . . . 15

A. ORĂNESCU, Asupra dinamicii mecanismelor spaţiale (rom., rez. franc.) 23

C. HUIU, N. IRIMICIUC, I. IBĂNESCU, Aplicaţii ale geometriei reprezentative plan-axiale în prezentarea grafică a algebrei vectoriale (franc., rez. rom.) 29

S. GOGONEA, Asupra mişcării apelor arteziene în domenii mărginite (engl., rez. rom.) 41

D. R. MOCANU, M. BUGA, M. PINTILIE, V. PALIHOVICI, T. ROGOZ, Cercetări pentru stabilirea soluţiei optime de consolidare a şasiului vagonului tip Is. 482949 în vederea dotării acestuia cu cuplă automată (rom., rez. franc.) 49

I. CURIEVICI, D. PERETZ, H. DINULESCU, Cercetări experimentale asupra transferului local de căldură de la un perete tubular spre o suspensie gaz—grafit în curgere turbulentă (engl., rez. rom.) . . . 53

G. D'ALBON, I. CURIEVICI, D. PERETZ, V. CLOŢAN, GH. LOZONSCHI, Asupra posibilităţii de supraîncălzire a aburului în strat fluidizat (rom., rez. germ.) 65

D. PERETZ, Puncte de vedere noi cu privire la influenţa avansului la aprindere prin scînteie asupra detonaţiei (rom., rez. germ.) . 71

E. GAIGINSCHI, M. ZUGRĂVEL, M. POPESCU, R. GAIGINSCHI, Aplicaţiile similitudinii la calculul parametrilor procesului de injecţie (germ., rez. rom.) 81

E. LĂZĂRESCU, Contribuţii la studiul experimental al eroziunii cavitaţionale în conductele de înaltă presiune ale sistemelor de injecţie, sub acţiunea ultrasunetelor (franc., rez. rom.) 87

V. MERTICARU, Influenţa diferiţilor parametri care determină reducerea zgomotului roţilor dinţate (engl., rez. rom.) 95

V. BELOUS, Un procedeu de ascuţire cilindro-eliptică a burghielor elicoidale (rusă, rez. rom.) 103

A. RĂILEANU, N. GOJINEŢCHI, E. UNCHEŞEL, Determinarea parametrilor forţei principale de aşchiere în procesul de strunjire longitudinală a unor materiale nemetalice folosite în R. S. România (rom., rez. franc.) 109

Pag.

Secția V

CONSTRUCȚII. HIDROTEHNICĂ

A. ȘESAN, A. VULPE, FL. MACAVEI, Simplificări în rezolvarea structurilor spațiale prin metoda momentelor active (rom., rez. engl.) 1

A. VULPE, Compactificare succesivă în rezolvarea matriceală a structurilor spațiale (rom., rez. engl.) 11

L. STRAT, Unele particularizări ale legilor de similitudine în modelarea structurilor din oțel la acțiuni seismice (engl., rez. rom.) . . 21

GH. MĂRMUREANU, Rezistența stîlpilor din aliaje de aluminiu în domeniul elastic și elasto-plastic (engl., rez. rom.) 29

D. PRECUPANU, Dimensionarea optimă a grinzilor metalice pretensionate (franc., rez. rom.) 37

A. BOGHIAN, A. MIHUL, M. VOICU, Încercări asupra structurii pietrei de ciment cu adaos de polimeri (franc., rez. rom.) 47

R. WALKUS (Polonia), Starea de fisurare și alungirea ferocimentului la încercări axiale de întindere (II) (engl., rez. rom.) . . . 53

E. POPA, I. BARBĂLATĂ, C. APREUTESEI, GH. NISTOR, L. GAVRILOV, E. NIȚESCU, A. SIMIONESCU, Studiul tasărilor pe cale geodezică și fotogrammetrică la unele blocuri din orașul Iași (engl., rez. rom.) 61

C. APREUTESEI, GH. GAVRILOV, E. POPA, I. BARBĂLATĂ, GH. NISTOR, L. GAVRILOV, Compensarea semiriguroasă a coordonatelor punctelor de triangulație, determinate prin metoda punctelor cvadruple (rom., rez. franc.) 69

E. PĂUNEL, A. BORDEA, N. IORGA, M. ALEXANDRESCU, A. VASILIU, Contribuții la studiul compoziției și a structurii cimentului aluminos românesc (rom., rez. franc.) 75

C. BRANIȘTE, EL. BOTEZ, EL. CORLĂȚEANU, Influența adaosului de tricosal și dodecanol asupra unor proprietăți ale mortarelor și betoanelor (rom., rez. franc.) 83

Secția VI

INDUSTRIE UȘOARĂ

I. S. GALÎK, B. A. SEMAK (U.R.S.S.), Studiul stabilității la îndoire a țesăturilor (rusă, rez. rom.) 1

D. LIUȚE și R. IVITZ, A. IVÁNYI (Ungaria), Contribuții la analiza canetării pe mașina „Schlafhorst" (rom., rez. rusă) 5

S. IFRIM, E. MIHAI, Studiul derivatografic al lînii tratată în mediu alcalin (engl., rez. rom.) 12

Pag.

Secția VII

ȘTIINȚE SOCIAL-ECONOMICE

I. HUMĂ, Asupra genezei înstrăinării (rom., rez. franc.) 1

N. V. TURCU, Caracterul umanist al iluminismului românesc (rom., rez. engl.) 5

R. CEPĂREANU, T. ASĂVOAIE, I. MOCANUL, Actualitatea ideilor leniniste cu privire la trecerea de la capitalism la socialism (rom., rez. franc.) 9

C. JOFA, E. LARGER, Caracterul național al insurecției de la 23 August 1944 (rom., rez. rusă) 13

G. MACARIE, Unele considerații cu privire la stadiul de dezvoltare social-economică a României în preajma făuririi statului național unitar român (rom., rez. franc.) 17

I. NIȚĂ, Cu privire la conceptul „consumul populației" (rom., rez. franc.) 23

I. ADUMITRĂCESEI, M. PONTA, N. NICULESCU, Implicații ale revoluției tehnico-științifice contemporane asupra calificării forței de muncă în capitalism (rom., rez. franc.) 27

G. MACARIE, R. LAZOC, M. PÎSLĂ, Locul țărilor subdezvoltate în economia mondială capitalistă (rom., rez. franc.) 37

M. DIMA, A. DIMA, Metode moderne de organizare a executării lucrărilor liniare (rom., rez. franc.) 43

RECENZII

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XVI (XX), Fasc. 3—4 1970

CONTENTS

Pag.

Section I

MATHEMATICS. THEORETICAL MECHANICS. PHYSICS

J. L. ROBINSON (U.S.A.), An Abel Equation (English, Romanian summary) 1

AL. CLIMESCU, Periodic Solutions of a Singular Integral Equation (English, Romanian summary) 5

D. MANGERON and M. N. OĞUZTÖRELI (Canada), Systèmes mathématiques aux structures entremélées. (I) Étude d'une classe d'équations fonctionnelles-à retardement (French, Romanian summary) . . 9

L. ELSNER (Federal Republic of Germany), Iterative Verfahren zur Lösung der Matrizengleichung $X^2-A=0$ (German, Romanian summary) . 15

I. ENESCU, Sur les algèbres semisimples noncommutatives d'ordre fini (Romanian, French summary) 25

ŞT. RUSCIOR, Une fonction numérique qui caractérise les parallélismes partiaux dans S_n (Romanian, French summary) 29

A. BRAIER, Trigonometric and Hyperbolic Functions on Algebras and Formulas of Euler's Type (English, Romanian summary) . . 37

I. ENESCU, Algèbres réversives (French, Romanian summary) . . 47

K. P. HADELER (Federal Republic of Germany), Das Verhalten konvexer Funktionen in endlich vielen Punkten und im ganzen (German, Romanian summary) 51

I. T. KIGURADZE (U.S.S.R.), On some Nonlinear Boundary-Value Problems (I) (Russian, Romanian summary) 57

F. NEUMAN (Czechoslovakia), Construction of Differential Equations with Coexisting Periodic Solutions (English, Romanian summary) . . 67

A. CORDUNEANU, Équations fonctionnelles avec opérateurs monotones (French, Romanian summary) 77

M. M. CLARK, (England), On a Suggested Finite-Difference Approximation (English, Romanian summary) 81

Pag.

T. AKAZA, K. MORITA, T. SHIMAZAKI (Japan), Remark on the Construction of Nomograms in R^3 (English, Romanian summary) . . . 87

P. CRĂCIUNAȘ, On the Fourier Transform of Distributions (I) (English, Romanian summary) 91

I. RUSU, Grundlagen einer anschaulichen mit orthogonaler Projektierungsrichtung übereistimmenden Geometrie (German, Romanian summary) 99

C. I. STAICU, Contribution au développement de l'analyse dimensionnelle générale (French, Romanian summary) 109

C. COMSTOCK (U.S.A.), Steepest Descent and the Merging of several Waves (English, Romanian summary) 117

C. ACKER, Considérations sur l'arbitrariété des mouvements polytropiques d'un fluid idéal (French, Romanian summary) 127

S. K. DUBE (India), On the Effect of the Variable Suction and Injection on the Hydromagnetic Flow between two Plates (English, Romanian summary) 133

I. MERCHEȘ, On the Energy Conservation Law în Magnetohydrodynamics (English, Romanian summary) 139

V. K. SUD (India), Hydromagnetic Drag of a Sphere Oscillating in a Rotating Conducting Viscous Medium (English, Romanian summary) . 145

J. H. VAN VLECK (U.S.A.), Group Theory for Permutation Degeneracy in four Electrons, and the Pauli Exclusion Principle (English, Romanian summary) 159

L. SOFONEA, La conception quantique nonrelativiste du champ électromagnétique et des microparticules chargées (French, Romanian summary) 167

C. CIOBANU, M. MOISE, Effets galvanomagnétiques dans le carbon dopé avec différents métaux (French, Romanian summary) . . . 179

Section II

CHEMISTRY

AL. DUCA, M. GĂBURICI, The Study of the Determination of the Traces of the Elements by Anodic Voltamperometry (English, Romanian summary) 1

T. GOLGOȚIU, A. LUCA, J. LINDE, I. HÎNCU, M. URSU, Considérations concernant quelques facteurs qui déterminent l'agressivité du sol (II) (Romanian, French summary) 9

I. ROȘCA, Polymères de coordination de l'acétylacétonate de fer (III) avec l'acide diphénylphosphynique (Romanian, French summary) 15

J. GOLDSTEIN, M. DIMA, Extraction du sélénium des boues indigènes, provenant des installations de la fabrication de l'acide sulfurique (French, Romanian summary) 25

Pag.

O. A. RÉOUTOFF, K. P. BUTYN, I. P. BÉLETZKAIA (U.S.S.R.), Méthode polarographique de détermination des acides CH (Russian, Romanian summary) 33

KIM TAL-HEN, CR. SIMIONESCU, Étude de la polymérisation des esters méthyliques de l'acide propiolique avec la triétilamine (II) (French, Romanian summary) 53

I. CURIEVICI, D. PERETZ, CR. CAPATU, A. ANDREESCU, Investigations with regard to the Influence of the Vortex Flow on the Heat Transfer between Heterogeneous Gas—Solid Media and Walls (Romanian, English summary) 59

R. Z. TUDOSE, M. LUNGU, Transfer de masse dans les systhèmes fluide — solide noncatalytiques, accompagné par une réaction chimique. (II) Cas particulier du modèle homogène (Romanian, French summary) 75

I. CURIEVICI, I. ENESCU, Sur la détermination du coefficient d'excès d'air pour la combustion incomplète (Romanian, French summary) 83

CH. POPESCU, E. ANDRONESCU, I. POPA, La culture intercalée de la pomme de terre avec le maïs (Romanian, French summary) . . 89

Section III

ELECTROTECHNICS. ELECTRONICS

V. PETRESCU, TR. BALAN, M. CREȚU, P. GAVRILESCU, Über das Gausseffekt bei einiger rumänischen Halbleiterdioden (Romanian, German summary) 1

H. ROSMAN, Bobines et condensateurs à pertes en régime permanent périodique nonsinusoïdal (Romanian, French summary) . . 7

TR. GIOSAN, M. VOICU, Formules d'approximation et d'interpolation par polynômes obtenues à l'aide du déterminant Vandermonde (French, Romanian summary) 13

V. M. STARJINSKY, V. I. KOROZA (U.S.S.R.), On the Theory of Periodic Waveguides (II) (Russian, Romanian summary) . . . 21

D. BĂRBULESCU, I. SUCHAR, E. KLOETZER, A. CREȚU, Dispositif électromagnétique à couple alternatif (Romanian, French summary) . 31

E. SIMION, D. GLIGOR, GH. MÎNDRU, Multiplicateur de fréquence à l'excitation par impulsions (French, Romanian summary) . . . 39

M. ANTONIU, Téraohmmètre utilisant un logomètre électrostatique à variation de tension (Romanian, French summary) 47

R. MĂGUREANU, I. ANDRONE, AL. POPESCU, On a Recuperative Method of Drawing the Synchronous Machine Characteristics (English, Romanian summary) 55

C. SAAL, A. HEGEDÜS, Mouvements vibropercutants périodiques de l'oscillomoteur biphasé synchrone réactif (French, Romanian summary) 61

I. BEJAN, G. BALABAN, Der als statische Phasenmessungselement benützte magnetische Modulator mit Ausgang bei doppelter Frequenz (German, Romanian summary) 71

Pag.

Z. MURGU, The Transient Regimes at the Switching in of the D. C. Motors used in Automatisation. (I) Independent Excitated Motor (English, Romanian summary) 85

M. VOICU, Contribution à la détermination de l'influence des paramètres inductifs et capacitifs des bobines cylindriques sur les sollicitations de l'isolement transversal de la bobine soumise à l'onde de choc de tension (II) (French, Romanian summary) 97

Section IV

APPLIED MECHANICS

D. MANGERON and M. N. OGUZTÖRELI (Canada), A. I. JASULIONIS (U.S.S.R.), F. M. ARSCOTT (England), Calcolo tramite calcolatrici elettroniche dei modelli matematici della scienza e della tecnica via il metodo matriciale-armonico (I) (Italian, Romanian summary) 1

A. BRAIER, Frequency Response of First Order Systems to Amplitude Modulated Inputs. (I) Simple Harmonic Modulated Input (English, Romanian summary) 7

SP. DELEANU, N. IRIMICIUC, S. NEAGU, Sur la dynamique du solide dont la masse est variable. (I) Caractéristiques dynamiques (French, Romanian summary) 15

A. ORĂNESCU, Sur la dynamique des mécanismes spatiaux (Romanian, French summary) 23

C. HUIU, N. IRIMICIUC, I. IBĂNESCU, Quelques applications de la géométrie plane-axialle dans la présentation graphique de l'algèbre vectorielle (French, Romanian summary) 29

S. GOGONEA, On the Flow of the Artesian Waters in Limited Domains (English, Romanian summary) 41

D. R. MOCANU, M. BUGA, M. PINTILIE. V. PALIHOVICI, Recherches concernant la solution optime de consolidation du châssis du vagon type Is. 482949, en vue de l'introduction d'une couple automatique (Romanian, French summary) 49

I. CURIEVICI, D. PERETZ, H. DINULESCU, Experimental Investigations of Local Heat Transfer from a Tube Wall to a Turbulently Flowing Gas—Graphite Suspension (English, Romanian summary) . . . 53

G. D'ALBON, I. CURIEVICI, D. PERETZ, V. CLOȚAN, GH. LOZONSCHI, Über die Möglichkeit der Dampfüberhitzung in der Wirbelschicht (Romanian, German summary) 65

D. PERETZ, Neue Erkenntnisse über den Einfluss der Vorzündung auf das Klopfen in Ottomotoren (Romanian, German summary) . . . 71

E. GAIGINSCHI, M. ZUGRĂVEL, M. POPESCU, R. GAIGINSCHI, Anwendung der Ähnlichkeit bei der Berechnung der Parameter des Einspritzprozesses (German, Romanian summary) 81

Pag.

E. LĂZĂRESCU, Contributions à l'étude expérimentale de l'érosion cavitationale dans les conduits de haute pression des systèmes d'injection sous l'influence des ultrasons (French, Romanian summary) 87

V. MERTICARU, Influence of Different Parameters Concerning the Gear Noise Reduction (English, Romanian summary) 95

V. BELOUS, New Method of Cylindro-eliptical Twist-Drill Grinding (Russian, Romanian summary) 103

A. RĂILEANU, N. GOJINEȚCHI, E. UNCHEȘEL, Détermination des paramètres des forces de coupe de certains matériaux non métalliques, soumis au tornage longitudinal (Romanian, French summary) . 109

Section V

CONSTRUCTIONS. HYDROTECHNICS

A. ȘESAN, A. VULPE, FL. MACAVEI, Simplifications in the Solving of Space Structures by Active Moments Method (Romanian, English summary) 1

A. VULPE, Succesive Compactification Proceeding in the Matrix Solving of Structures (Romanian, English summary) 11

L. STRAT, Some Requirements of Similitude Laws in Modelling Steel Structures at Seismic Actions (English, Romanian summary) . . 21

GH. MĂRMUREANU, The Strength of the Aluminium Alloys Columns in the Elastic and Elasto-Plastic Range (English, Romanian summary) 29

D. PRECUPANU, Le dimensionnement optimum des poutres métalliques prétensionnées (French, Romanian summary) 37

A. BOGHIAN, A. MIHUL, M. VOICU, Essais sur la structure de la pierre de ciment à addition de polymères (French, Romanian summary) . 47

R. WALKUS (Poland), State of Cracking and Elongation of Ferrocement under Axial Tensile Load (II) (English, Romanian summary) . . 53

E. POPA, I. BARBĂLATĂ, C. APREUTESEI, GH. NISTOR, L. GAVRILOV, E. NIȚESCU, A. SIMIONESCU, The Geodetic and Photogrammetric Study of Sinking in some Buildings in Iași (English, Romanian summary) 61

C. APREUTESEI, GH. GAVRILOV, E. POPA, I. BARBĂLATĂ, GH. NISTOR, L. GAVRILOV, Compensation demi-rigoureuse des coordonnées des points de triangulation, déterminés par la méthode des points quadruples (Romanian, French summary) 69

E. PĂUNEL, A. BORDEA, N. IORGA, M. ALEXANDRESCU, A. VASILIU, Contribution à l'étude de la composition et la structure du ciment alumineux roumain (Romanian, French summary) 75

C. BRANIȘTE, EL. BOTEZ, EL. CORLĂȚEANU, L'influence des adjuvants tricosal et dodécanol sur propriétés des mortiers et des bétons (Romanian, French summary) 83

Pag.

Section VI

LIGHT INDUSTRY ENGINEERING

I. S. GALIK, B. A. SEMAK (U.S.S.R.), L'étude de la stabilité au pliage des tissus (Russian, Romanian summary) 1

D. LIUȚE and R. IVITZ, A. IVÁNYI (Hungary), Beiträge zur Analyse des Schusspulens auf der „Schlafhorst—Maschine" (Romanian, Russian summary) 5

S. IFRIM, E. MIHAI, The Derivatografic Study of Wool Treated in an Alkaline Medium (English, Romanian summary) 12

Section VII

SOCIAL-ECONOMIC SCIENCES

I. HUMĂ, Sur la genèse de l'aliénation (Romanian, French summary) . 1

N. V. TURCU, Some Aspects of the Humanisme of Romanian Enlightemment (Romanian, English summary) 5

R. CEPĂREANU, TR. ASĂVOAIE, I. MOCANUL, L'actualité des idées de Lénine concernant le passage du capitalisme au socialisme (Romanian, French summary) 9

C. JOFA, E. LARGER, Le caractère national de l'insurrection de 23 Août 1944 (Romanian, Russian summary) 13

G. MACARIE, Quelques considérations relatives au stade de développement social-économique de la Roumanie à la veille de la constitution de l'état national roumain (Romanian, Franch summary) . 17

I. NIȚĂ, Considérations sur le concept de consommation (Romanian, French summary) 23

I. ADUMITRĂCESEI, M. PONTA, N. NICULESCU, Implications de la révolution technique-scientifique contemporaine sur la qualification de la main d'oeuvre dans le capitalisme (Romanian, French summary) 27

G. MACARIE, R. LAZOC, M. PÎSLĂ, La place des pays sous développés dans le système de l'économie capitaliste mondiale (Romanian, French summary) 37

M. DIMA, A. DIMA, Méthodes modernes d'organiser l'exécution des travaux linéaires (Romanian, French summary) 43

BOOK REVIEWS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XVI(XX), вып. 3—4 1970

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Секция I

МАТЕМАТИКА. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. ФИЗИКА

ДЖ. Л. РОБИНЗОН (США), Уравнение типа Абеля (англ., рез. рум.) . 1

АЛ. КЛИМЕСКУ, Периодические решения некоторого особого интегрального уравнения (англ., рез. рум.) 5

Д. МАНЖЕРОН, М. Н. ОГУЗТОРЕЛИ (Канада), Математические системы с различными структурами (I) (франц., рез. рум.) . . . 9

Л. ЕЛСНЕР (ФРГ), Итеративные приёмы решения матричного уравнения $X^2 - A = 0$ (нем., рез. рум.). 15

И. ЕНЕСКУ, О некоммутативных полупростых алгебрах конечного порядка (рум., рез. франц.) 25

ШТ. РУСЧОР, О некоторой численной функции, характеризующей частичные параллелизмы в S_n (рум., рез. франц.) 29

А. БРАЙЕР, Тригонометрические и гиперболические функции в алгебрах и формулы типа Эйлера (англ., рез. рум.) 37

И. ЕНЕСКУ, Реверсивные алгебры (франц. рез. рум.) . . . 47

К. П. ГАДЕЛЕР (ФРГ), Поведение конвексных функций в конечном числе точек и в целом (нем., рез. рум.) 51

И. Т. КИГУРАДЗЕ (СССР), О некоторых нелинейных краевых задачах (I) (русск., рез. рум.) 57

Ф. НЕЙМАН (ЧСР), Построение дифференциальных уравнений с сосуществующими периодическими решением (англ., рез. рум.) . . 67

А. КОРДУНЯНУ, Функциональные уравнения с монотонными операторами (франц., рез. рум.) 77

М. М. КЛАРК (Англия), Об одном приближении в конечных разностях (англ., рез. рум.) 81

Стр.

Т. АКАЗА, К. МОРИТА, Т. ШИМАЗАКИ (Япония), Замечания о построении номограмм в R^3 (англ., рез. рум.) 85

П. КРЭЧУНАШ, О преобразовании Фурье обобщенных функций (англ., рез. рум.) 91

И. РУСУ, Основы некоторой изобразительной геометрии посредством соответствий между ортогональными проекциями (рум., рез. нем.) . 99

К. СТАЙКУ, Вклад в развитие общего дименсионального анализа размерностей (франц., рез. рум.) 109

К. КОМСТОК (США), Метод стационарной фазы и взаимодействие нескольких волн (англ., рез. рум.) 117

К. АКЕР, Произвольности политропических движении идеальной жидкости (франц., рез. рум.) 127

С. К. ДУБЕ (Индия), О влиянии всасывания и переменной инжекции на гидромагнитное течение между двумя параллельными плоскостями (англ., рез. рум.) 133

И. МЕРКЕШ, О законе сохранения энергии в магнетогидродинамике (англ., рез. рум.) 139

В. К. СУД (Индия), Гидромагнитное усилие шара колеблющегося в проводящей вязкой вращающейся среде (англ., рез. рум.) . . 145

Ж. Х. ВАН ФЛЕКК (США), Теория групп перестановочного вырождения в случае четырёх электронов и принцип исключения Паули (англ., рез. рум.) 159

Л. СОФОНЯ, Нерелятивитское квантовое представление электромагнитного поля и заряжённых микрочастиц (I) (франц., рез. рум.) . . 167

К. ЧОБАНУ, М. МОЙСЕ, Гальваномагнитные эффекты в спектральном угле, оснащенном различными металлами (франц., рез. рум.) . 179

Секция II

ХИМИЯ

АЛ. ДУКА, М. ГЭБУРИЧ, Изучение определении следов элементов методом анодной вольтамперометрии (англ., рез. рум.). . . . 1

Т. ГОЛГОЦИУ, А. ЛУКА, ДЖ., ЛИНДЕ, И. ХЫНКУ, М. УРСУ, Об определяющих факторах агрессивности земли (II) (рум., рез. франц.) . 9

И. РОШКА, Координационные полимеры ацетилацетоната железа (III) с дифенилсульфокислотой (рум., рез. русск.) 15

Ж. ГОЛДШТЕЙН, М. ДИМА, Экстрагирование селена из местного шлама образующегося при производстве серной кислоты (франц., рез. рум.) 25

О. А. РЕУТОВ, К. П. БУТИН, И. П. БЕЛЕЦКАЯ (СССР), Полярографический метод определения кислотности CH-кислот (русск., рез. рум.) 33

Стр.

КИМ ТАЛ-ХЕН, КР. СИМИОНЕСКУ, Изучение полимеризации сложных метиловых эфиров пропиоловый кислоты с триэтиламином (II) (франц., рез. рум.) 53

И. КУРИЕВИЧ, Д. ПЕРЕЦ, КР. КАПАТУ, А. АНДРЕЕСКУ, Исследования влияния турбулентности на теплообмен между неоднородными средами газ–твердые тела и стенки (рум., рез. англ.) . . 59

Р. З. ТУДОСЕ, М. ЛУНГУ, Массопередача в некаталитических системах жидкость — твердое тело с одновременной химической реакцией. (II) Частый случай гомогенной модели (рум., рез. франц.) . . 75

И. КУРИЕВИЧ, И. ЕНЕСКУ, К вопросу об определении коэффициента избытка воздуха в случае неполного сгорания (рум. рез. франц.) . 83

К. ПОПЕСКУ, Е. АНДРОНЕСКУ, И. ПОПА, Совместное выращивание картофеля и кукурузы (рум., рез. франц.) 89

Секция III

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА. ЭЛЕКТРОНИКА

В. ПЕТРЕСКУ, ТР. БАЛАН, М. КРЕЦУ, П. ГАВРИЛЕСКУ, О частном случае эффекта Гаусса у полупроводников (рум., рез. нем.) . . 1

Г. РОСМАН, Линеиные катушки и конденсаторы с потерями в установившемся несинусоидального периодического режиме (рум., рез. франц.) 7

ТР. ДЖОСАН, М. ВОЙКУ, Формулы приближения и интерполяции полиномами, используя определители Вандермонда (франц., рез. рум.) 13

В. М. СТАРЖИНСКИЙ, В. И. КОРОЗА (СССР), К теории периодических волноводов (II) (русск., рез. рум.) 21

Д. БЭРБУЛЕСКУ, И. СУХАР, Э. КЛЁЦЕР, А. КРЕЦУ, Электромагнитное устроиство с переменным моментом (рум., рез. франц.) . 31

Э. СИМИОН, Д. ГЛИГОР, Г. МЫНДРУ, Множитель частоты с импульсным возбуждением (франц., рез. рум.) 39

М. АНТОНИУ, Тераомметр использующий электростатический логометр с переменным напряжением (рум., рез. франц.) 47

Р. МЭГУРЯНУ, И. АНДРОНЕ, АЛ. ПОПЕСКУ, Рекуперативный способ определения характеристик синхронных машин (англ., рез. рум.) . 55

К. САЛ, А. ХЕГЕДЮШ, Периодические виброударные движения двухфазного синхронного электродвигателя (франц., рез. рум.) . . 61

И. БЕЖАН, Г. БАЛАБАН, Исследование магнитного модулятора с выходом на двоиной частоте, как элемент измерения фазы (нем., рез, рум.) . 71

З. МУРГУ, Переходные процессы при включении сервомоторы постоянного тока (I) (англ., рез. рум.) 85

М. ВОЙКУ, К определению влияния индуктивных и емкостных параметров цилиндрических катушки на нагрузки продольной изоляции катушки подверженной ударной волне напряжения (II) (франц., рез. рум.) . 97

Стр.

Секция IV

ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Д. МАНЖЕРОН и М. Н. ОГЮЗТОРЕЛИ (Канада), А. И. ЯСЮЛИОНИС (СССР), Ф. М. АРСКОТТ (Англия), Вычисление при помощи электронных цифровых машин решений математических моделей физики и техники (I) (итал., рез. рум.) 1

А. БРАЙЕР, Частотные характеристики систем первого порядка при амплитудо-модулирующих возбуждениях. (I) Простой гармонический модулирующий вход (англ., рез. рум.) 7

С. ДЕЛЯНУ, Н. ИРИМИЧУК, С. НЯГУ, О динамике твердых тел с переменными массами. (I) Динамические характеристики (франц., рез. рум.) 15

А. ОРЭНЕСКУ, О динамики пространственных механизмов (рум., рез. франц.) 23

К. ГУЮ, Н. ИРИМИЧУК, И. ИБЭНЕСКУ, Некоторые применения представительном плоско-осевой геометрии в графическом представлении векторной алгебры (франц., рез. рум.) 29

С. ГОГОНЯ, О движении артезианских вод в ограниченных областях (англ., рез. рум.) 41

Д. Р. МОКАНУ, М. БУГА, М. ПИНТИЛИЕ, В. ПАЛИХОВИЧ, Т. РОГОЗ, Исследование для установления оптимального решения консолидации вагонного шасси тип Is. 482949 (рум., рез. франц.) . . . 49

И. КУРИЕВИЧ, Д. ПЕРЕЦ, Х. ДИНУЛЕСКУ, Экеспериментальные исследования локальной теплопередачии трубчатой стенки к смеси газ — графита в турбулентном течений (англ., рез. рум.) . . . 53

Г. Д'АЛЬБОН, И. КУРИЕВИЧ, Д. ПЕРЕЦ, О способности перегревания пара в жидкотекущем слое (рум., рез. нем.) 65

Д. ПЕРЕЦ, Новые точки зрения касающиеся влияния на детонацию опережения зажиганиясекрой (рум., рез. нем.) 71

Е. ГАИДЖИНСКИЙ, М. ЗУГРЭВЕЛ, М. ПОПЕСКУ, Р. ГАИДЖИНСКИЙ, Применение теории подобия для расчета параметров процесса инжекции (нем., рез. рум.) 81

Е. ЛЭЗЭРЕСКУ, Экеспериментальное исследование кавитационной эрозии в наглетательных трубопроводах впрыскивающих систем дузелей под влиянием ультразвуков (франц., рез. рум.) 87

В. МЕРТИКАРУ, Влияние различных параметров на уменьшение шума зубчатых передач (англ., рез. рум.) 95

В. БЕЛОУС, Новый способ цилиндро-эллиптической заточки винтовых сверл (русск., рез. рум.) 103

А. РЭИЛЯНУ, Н. ГОЖИНЕЦКИЙ, Е. УНКЕШЕЛ, Определение технических характеристик сил резания в процессе токарной продольной обработки нескольких неметаллических материалов использующихся в РСР (рум., рез. франц.) 109

Стр.

Секция V

СТРОИТЕЛЬСТВО. ГИДРОТЕХНИКА

А. ШЕСАН, А. ВУЛПЕ, ФЛ. МАКАВЕЙ, Упрощение решения пространственных систем методом активных моментов (рум., рез. англ.) 1

А. ВУЛПЕ, Последовательная компактификация матричного решения пространственных структур (рум., рез. англ.) 11

Л. СТРАТ, Некоторые особенности законов подобия в моделлировании стальных конструкций на сейсмические воздействия (англ., рез. рум.) 21

Г. МЭРМУРЯНУ, Прочность столбов из алюминьевых сплавов в упруго и упруго-пластичной стадии (англ., рез. рум.) 29

Д. ПРЕКУПАНУ, Оптимальное определение размеров стальных балок с предварительным напряжением (франц., рез. рум.) 37

А. БОГЯН, А. МИХУЛ, М. ВОЙКУ, Исследование структуры цементного камня с полимерами (франц., рез. рум.) 47

Р. ВАЛКУС (Польша), Состояние трещин и удлинение ферроцемента при действии осевого растяжения (II) (англ., рез. рум.) 53

Е. ПОПА, Ю. БАРБЭЛАТЭ, К. АПРЕУТЕСЕЙ, Г. НИСТОР, Л. ГАВРИЛОВ, Е. НИЦЕСКУ, А. СИМИОНЕСКУ, Исследование тасирования жилых домов города Яссы геодезическими и фотограмметрическими методами (англ., рез. рум.) 61

К. АПРЕУТЕСЕЙ, Г. ГАВРИЛОВ, Е. ПОПА, Ю. БАРБЭЛАТЭ, Г. НИСТОР, Л. ГАВРИЛОВ, Полуточноя компенсация координат триангуляционных точек определяемых методом четверных точек (рум., рез. франц.) 69

Е. ПЭУНЕЛ, А. БОРДЯ, Н. ИОРГА, М. АЛЕКСАНДРЕСКУ, А. ВАСИЛИУ, К исследованию состава и структуры румынского глиноземистого цемента (рум., рез. франц.) 75

К. БРАНИШТЕ, Е. БОТЕЗ, Е. КОРЛЭЦЯНУ, Влияние добавки трикозала и дуодеканола на некоторые свойства штукатурки и бетона (рум., рез. франц.) 83

Секция VI

ЛЕГКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

И. С. ГАЛЫК, Б. А. СЕМАК (СССР), Исследование изгибоустойчивости плащевых тканей (русск., рез. рум.) 1

Д. ЛЮЦЕ и Р. ИВИЦ, А. ИВАНИ (Венгря), К анализу перемотки утка на уточио-мотальной машине типа „Шлафгорст“ (рум., рез. русск.) . 5

С. ИФРИМ, Е. МИХАЙ, Дериватографические исследования шерети обработанной в щёлочной среде (англ., рез. рум.) 12

Стр.

Секция VII

СОЦИАЛ-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

И. ХУМЭ, О генезисе отчуждения (рум., рез. франц.) . . . 1

Н. В. ТУРКУ, Гуманизм румынского просвещения (рум., рез. англ.) . 5

Р. ЧЕПЭРЯНУ, Т. АСЭВОАИЕ, И. МОКАНУЛ, Актуальность ленинских идей о переходе от капитализма к социализму (рум., рез. франц.) . 9

К. ЖОФА, Е. ЛАРДЖЕР, Национальный характер восстания 23 Августа 1944 года (рум., рез. русск.) 13

Г. МАКАРИЕ, Некоторые соображения о стадии социально-экономического развития Румынии накануне создания единого румынского национального государства (рум., рез. франц.) 17

И. НИЦЭ, К понятию „потребления населением“ (рум., рез. франц.) . 23

И. АДУМИТРЭЧЕСЕЙ, М. ПОНТА, Н. НИКУЛЕСКУ, Современная научно-техническая революция и квалификация рабочей силы в капитализме (рум., рез. франц.) 29

Г. МАКАРИЕ, Р. ЛАЗОК, М. ПЫСЛЭ, Место слаборазвитых стран в мировой капиталистической экономике (рум., рез. франц.) . . 37

М. ДИМА, А. ДИМА, Современные методы организации строительства линейных работ (рум., рез. франц.) 43

РЕЦЕНЗИИ

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECŢIA I

MATEMATICĂ.
MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ I

МАТЕМАТИКА.
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. ФИЗИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION I

MATHEMATICS.
THEORETICAL MECHANICS. PHYSICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 518.948.33

AN ABEL EQUATION

BY

J. L. ROBINSON

The problem treated in this paper is to find a continuous solution to the integral equation

$$\int_0^\infty f(y^2 + \cos \alpha x)\, dy = \cos \alpha x,$$

i. e.

$$\int_0^\infty f(y^2 + \lambda)\, dy = g(\lambda), \tag{1}$$

with :

$$g(\lambda) = \begin{cases} \text{for } -1 \leqslant \lambda \leqslant 1 \\ \text{continuous elsewhere.} \end{cases}$$

This equation appears as a velocity matching condition in a study of non-linear instabilites of a shear layer in an inviscid fluid.

To treat this question, in equation (1) we set $\zeta = y^2 + \lambda$. Then the equation becomes

$$\int_\lambda^\infty f(\zeta) \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta - \lambda}} = 2g(\lambda). \tag{2}$$

Let us denote

$$\xi = \tau + 1, \quad \overline{\lambda} = \lambda + 1.$$

The equation can be written as

$$(3) \qquad \int_{\bar{\lambda}}^{\infty} f(\xi - 1) \frac{d\xi}{\sqrt{\xi - \bar{\lambda}}} = 2g(\bar{\lambda} - 1),$$

where g is defined for $0 \leqslant \bar{\lambda} \leqslant 2$. By changing

$$z = \xi^{-1}, \quad \Lambda = \bar{\lambda}^{-1} = \frac{1}{\lambda + 1}$$

the equation (3) becomes

$$(4) \qquad \int_{0}^{\Lambda} f(z^{-1} - 1) \frac{dz}{z^{3/2}\sqrt{\Lambda - z}} = \frac{2}{\sqrt{\Lambda}} g(\Lambda^{-1} - 1),$$

with g defined for $\Lambda \geqslant \frac{1}{2}$.

If we set now

$$\bar{f}(z) = f(z^{-1} - 1)z^{-3/2},$$

$$\bar{g}(\Lambda) = 2g(\Lambda^{-1} - 1)\Lambda^{-1/2},$$

the relation (4) becomes

$$(5) \qquad \int_{0}^{\Lambda} f(z) \frac{dz}{\sqrt{\Lambda - z}} = \bar{g}(\Lambda),$$

which is an Abel equation whose solution is given by [1]

$$(6) \qquad \bar{f}(z) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dz} \int_{0}^{z} \frac{\bar{g}(\Lambda)}{\sqrt{z - \Lambda}} d\Lambda.$$

If $g(\lambda)$ is chosen for $\lambda > 1$ such that $g(\lambda) \in C^{\infty}$ (i.e. $g(\lambda)$ and all its derivatives are continuous), and if $g(\lambda)$ together with its derivatives decay exponentially as $\lambda \to \infty$, then

$$0 = \bar{g}(0) = \bar{g}'(0) = \bar{g}''(0) = \ldots = \bar{g}^{(n)}(0) = \ldots$$

In this case, the solution $\bar{f}(z)$ is from the class C^{∞}. The nth derivative is then:

$$(7) \qquad \bar{f}^{(n)}(z) = -\frac{2}{\pi} \int_{0}^{z} \bar{g}^{(n+2)}(\Lambda) \sqrt{z - \Lambda}\, d\Lambda.$$

---

[1] See Miklin, Integral Equation and Applications.

Example 1. One such possible set of solutions can be obtained if we take

$$g(\lambda) = \begin{cases} \lambda \quad \text{for } -1 \leqslant \lambda \leqslant 1, \\ \lambda e^{-\lambda e^{-\left(\frac{\beta}{1-\lambda}\right)^2}} \text{ for } |\lambda| > 1. \end{cases} \tag{8}$$

Example 2. The above set of solutions cannot be expressed in a simple form. But if we take the function $g(\lambda)$ so that

$$g(\lambda) = \begin{cases} \lambda \text{ for } -1 \leqslant \lambda \leqslant 1, \\ \sum_{1}^{N+1} \lambda a_i e^{-\beta_i \lambda} \text{ elsewhere,} \end{cases} \tag{9}$$

with $\beta_i > 0$ arbitrary (and $\beta_i \neq \beta_j$ for $i \neq j$), then the function $g(\lambda)$ and its first N derivatives will be continuous at $\lambda = 1$ (i.e. $g(\lambda)$ will be in the class C^N) provided that the $N + 1$ parameters a_i $(i = 1, 2, \ldots, N + 1)$ satisfy the $N + 1$ linear equations

$$\sum_{1}^{N+1} a_i \beta_i^{(n-1)} e^{-\beta_i} = \delta_{n1}, \quad (n = 1, 2, \ldots, N + 1). \tag{10}$$

Both $g(\lambda)$ and $f(\zeta)$ are then in C^N, and $f(\zeta)$ is given in the explicit form:

$$\zeta < 1, \quad f(\zeta) = \frac{1}{\pi}\left\{ -\sqrt{1-\zeta} + \right. \tag{11_1}$$

$$\left. + \sqrt{\pi} \sum_{1}^{N+1} a_i \beta_i^{-1/2} e^{-\beta_i \zeta} \operatorname{erfc} \sqrt{\beta_i (1-\zeta)} \left(-\frac{1}{2} + \beta_i \zeta \right) \right\},$$

$$\zeta > 1, \quad f(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{1}^{N+1} a_i \beta_i^{-1/2} e^{-\beta_i \zeta} \left(-\frac{1}{2} + \beta_i \zeta \right). \tag{11_2}$$

Received the 15 VII 1970

University of Rhode Island, Kingston, USA

O ECUAȚIE ABEL

(Rezumat)

Se obține o soluție continuă a ecuației integrale (1), care printr-o substituție este adusă la ecuația de tip Abel (5).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICA. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 517.94.838

PERIODIC SOLUTIONS OF A SINGULAR INTEGRAL EQUATION

BY

Al. CLIMESCU

1. In his paper [1] J. L. Robinson has reduced the equation

$$\int_0^\infty f(x^2+y)\mathrm{d}x = y \quad \text{for every } y, \quad -1 \leqslant y \leqslant 1, \tag{1}$$

to an Abel equation. Our more direct approach to the equation (1) is to establish the existence of an infinity of periodic solutions of (1).

2. Let u_n, v_n, w_n be, by notation,

$$u_n = \cos\frac{n\pi}{2}x, \quad v_n = \sin\frac{n\pi}{2}x, \quad w_n = u_n \quad \text{or} \quad v_n.$$

Lemma I. *We have*

$$\int_0^\infty u_n(x^2)\mathrm{d}x = \int_0^\infty v_n(x^2)\mathrm{d}x = \alpha(n)^{-1} \quad \text{with} \quad \alpha > 0.$$

Proof. Integration by parts and Fresnel's integrals.

Lemma II. *If* $K > 1$ *and* $\alpha_n = O(1)$, $\beta_n = O(1)$ *let* $f(x)$ *be*

$$f(x) = \sum_1^\infty [\alpha_n u_n(x^2) + \beta_n v_n(x^2)]n^{-\lambda}, \tag{2}$$

Then the integral $\int_0^\infty f(x)\mathrm{d}x$ *exists, can be obtained by integrating* (2) *term by term and is equal to* $\sum_1^\infty (\alpha_n + \beta_n)n^{-k}(n)^{-1}$.

Proof. Standard and lemma I.

3. Let $f(x)$ be periodic of period 4 and $f(-x) = -f(x)$, $f(x) = x$ if $0 \leqslant x \leqslant 1$, $f(x) = g(x)$ if $1 \leqslant x \leqslant 2$ with the following conditions for $g(x)$:

$$g(1) = 1,\ g'(1) = 1,\ g''(1) = \ldots = g^{p-1}(1) = 0,$$

$$g(2) = g'(2) = \ldots = g^{(p-1)}(2) = 0,\quad g^{(p)}(x) \in C \quad \text{on} \quad [1, 2].$$

Lemma III. *Then*

$$f(x) = \sum_1^\infty K_n n^{-p} u_n(x), \quad \text{with} \quad K_n = O(1).$$

In fact

$$K_n n^{-p} = \int_0^2 f(x)u_n(x)\mathrm{d}x = \int_0^1 xu_n(x)\mathrm{d}x + \int_1^2 g(x)u_n(x)\mathrm{d}x =$$

$$= \pm\left(\frac{2}{n\pi}\right)^p \int_1^2 g(x)w_p\mathrm{d}x$$

(by direct calculation for the first integral and repeated integration by parts for the second integral).

Theorem I. *One can choose* $a_n = O(1)$, $b_n = O(1)$ *such that if* $p \geqslant 2$ *we have* $h(x) = \sum_1^\infty [a_n u_n(x) + b_n v_n(x)]\sqrt{n}\, n^{-p}$ *and* $\int_0^\infty h(x^2 + y)\mathrm{d}x = f(y)$ (i.e. $= y$ if $|y| \leqslant 1$).

A little calculation shows that

$$\int_0^\infty f(x^2 + y)\mathrm{d}x = \alpha \sum_1^\infty [(a_n - b_n)u_n(x) + (a_n + b_n)v_n(x)]n^{-p}.$$

Determine a_n, b_n (bounded) by $a_n + b_n = 0$, $\alpha(a_n - b_n) = K_n$ and $h(x)$ is found.

Remarks. 1. There exists an infinity of functions $g(x)$ for every p (in particular polynomials), and so solutions of (1) belonging to every class C^p.

2. One could probably obtain the solutions $\in C^{\infty}$ given by Robinson, much in the same heuristic fashion as the Fourier's integral form the Fourier series, owing to the fact that periodic solutions of an arbitrary period $T > 2$ can be obtained as in theorem I.

Received the 15 VII 1970

Polytechnic Institut, Jassy,
Department of Mathematics I

REFERENCES

1. Robinson J. L., *An Abel Equation.* Bul. Inst. polit. Iași, 1970, **XXVI (XX)**, *3—4*, s. I, pp. 1—3.

SOLUȚII PERIODICE ALE UNEI ECUAȚII INTEGRALE SINGULARE

(Rezumat)

Pentru ecuația integrală (1) se găsesc soluții periodice, aparținînd unei clase C_p oarecare. Ecuația (1) a fost tratată de J. L. Robinson prin reducerea ei la o ecuație de tip Abel

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICA. MECANICA TEORETICĂ. FIZICĂ

Ç. D. 517. 948. 34

SYSTÈMES MATHÉMATIQUES AUX STRUCTURES ENTREMÉLÉES

I. ETUDE D'UNE CLASSE D'ÉQUATIONS FONCTIONNELLES-À RETARDEMENT

PAR

D. MANGERON et M. N. OGUZTÖRELI

Hommage à M. Al. C. CLIMESCO, Séminaire Mathématique de l'Institut Polytechnique de Jassy, pour son 60-e anniversaire

1. Dans l'une de nos études concernant le rôle des mathématiques dans le développement de la pensée scientifique et de la culture [1], nous avons mis en évidence la tendence actuelle vers les *mathématiques des structures entremélées*, qui a suivi les phases antérieures des *mathématiques des formes, des quantités et des structures* [2].

Tout en continuant nos recherches dévouées aux équations aux opérateurs polyvibrants [3]..,[5][1]), polyharmoniques et polycaloriques [6], [7], linéaires ou non, aux opérateurs héréditaires et arguments retardés [8], [9], nous avons justifiés dans une série de nos Notes récentes insérées dans le *Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique* [10] l'affirmation ci-dessus concernant les *équations mathématiques*. Après avoir souligné dans ce cadre de nouvelles tendences l'anvergure de certains travaux de M. Al. C. Climesco [11] dans le domaine des équations fonctionnelles où l'application de certaines constructions d'algèbre universelle conduit à la détermination des solutions des équations fonctionnelles définies sur des ensembles infinis en partant des solutions connues sur les ensembles finis, nous avons donné nombre de résultats concernant certaines classes d'équations fonctionnelles-différentielles-aux différences.

Dans ce qui suit nous donnerons, d'après ce que nous savons pour la premiére fois, les solutions d'une classe d'équations fonctionnelles à retardement, tandis que descriptions de certains phénomènes physiques, dont les modèles mathématiques sont similaires aux équations étudiées par les auteurs, seront exposés dans un autre *Recueil*.

2. Considérons l'équation fonctionnelle-intégrale, linéaire non homogène,

$$f(x+y;t) = Q(t) + \int_0^t K(t,\tau)\,[f(x;\tau) + f(y;\tau)]\,d\tau, \tag{2.1}$$

[1]) Nombre d'auters, tels, par ex. MM. Garrett Birkhoff, W. Gordon, ... ont appelé les équations polyvibrantes „équations de Mangeron" [12].

où $K(t, \tau)$ est une fonction continue admettant des dérivées d'ordre quelconque par rapport à t continues et $Q(t)$ est une fonction continue donnée. Posons

$$f(0\,;\,t) = \Phi(t). \tag{2.2}$$

Pour $x = y = 0$, l'équation (2.1) devient

$$\Phi(t) = Q(t) + 2\int_0^t K(t, \tau)\Phi(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{2.3}$$

qui a pour solution

$$\Phi(t) = Q(t) + 2\int_0^t \Gamma(t, \tau\,;\,2)Q(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{2.4}$$

où $\Gamma(t, \tau\,;\,\lambda^*)$ dénote le noyau résolvant du noyau $K(t, \tau)$, correspondant à la valeur λ^* du paramètre λ.

Pour $y = 0$, l'équation (2.1) devient

$$f(x\,;\,t) = \left[Q(t) + \int_0^t K(t, \tau)\Phi(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right] + \int_0^t K(t, \tau)f(x\,;\,\tau)\mathrm{d}\tau =$$

$$= \frac{1}{2}\left[Q(t) + \Phi(t)\right] + \int_0^t K(t, \tau)\, f\,(x\,;\,\tau)\mathrm{d}\tau \tag{2.5}$$

et par suite on obtient pour la fonction inconnue $f(x\,;\,t)$ l'expression suivante

$$f(x\,;\,t) = Q(t) + \int_0^t \Gamma(t, \tau\,;\,2)Q(\tau)\mathrm{d}\tau + \frac{1}{2}\int_0^t (t, \tau\,;\,1)Q(\tau)\mathrm{d}\tau +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_0^t \Gamma(t, \tau\,;\,1)Q(\tau)\mathrm{d}\tau + \int_0^t \Gamma(t,\, \sigma\,;\,1)\mathrm{d}\sigma\int_0^\sigma \Gamma\,(\sigma, \tau\,;\,2)\,Q(\tau)\mathrm{d}\tau =$$

$$= Q\,(t) + \int_0^t \left[\Gamma(t, \tau\,;\,2) + \Gamma\,(t, \tau\,;\,1)\right]Q(\tau)\mathrm{d}\tau + \tag{2.6}$$

$$+ \int_0^t Q(\tau)\mathrm{d}\tau\int_\tau^t \Gamma(t,\, \sigma\,;\,1)\,\Gamma(\sigma, \tau\,;\,2)\mathrm{d}\sigma.$$

Si l'on tient compte de la validité de la relation [13]

$$\Gamma(t,\tau;2)-\Gamma(t,\tau;1)=\int_{\tau}^{t}\Gamma(t,\sigma;1)\,\Gamma(\sigma,\tau;2)\mathrm{d}\sigma, \tag{2.7}$$

on peut énoncer le suivant

Théorème 1. *La solution unique* $f(x;t)$ *de l'équation fonctionnelle* (2.1) *peut s'écrire sous la forme que suit*

$$f(x;t)\equiv\Phi(t)=Q(t)+2\int_{0}^{t}\Gamma(t,\tau;2)Q(\tau)\mathrm{d}\tau. \tag{2.8}$$

3. Soit maintenant l'équation fonctionnelle-intégrale

$$\begin{aligned}&f(x;t)+f(y;t)-f(x+y;t)=\\&=Q(t)+\int_{0}^{t}K(t;\tau)[f(x;\tau)+f(y;\tau)]\mathrm{d}\tau,\end{aligned} \tag{3.1}$$

où les fonctions données $Q(t)$ et $K(t,\tau)$ ont été caractérisées ci-dessus. Si l'on tient compte de la notation (2.2), l'équation (3.1) devient, pour $x=y=0$, l'équation (2.3) ayant $\Phi(t)$ pour la fonction inconnue et dont la solution est donnée par (2.4).

Pour $y=0$, l'équation (3.1) devient

$$\Phi(t)-Q(t)-\int_{0}^{t}K(t;\tau)\Phi(\tau)\mathrm{d}\tau=\int_{0}^{t}K(t;\tau)f(x;\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{3.2}$$

ou bien, si l'on tient compte de l'équation (2.3)

$$\int_{0}^{t}K(t,\tau)f(x;\tau)\mathrm{d}\tau=\int_{0}^{t}K(t,\tau)\Phi(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{3.3}$$

qui est une équation intégrale de Volterra de première espèce [14] (ou [15]). Pour en déterminer $f(x;t)$, dérivons (3.3) par rapport à t. On trouve

$$K(t,t)f(x;t)+\int_{0}^{t}\frac{\partial K(t,\tau)}{\partial t}f(x;\tau)\mathrm{d}\tau=K(t,t)\Phi(t)+\int_{0}^{t}\frac{\partial K(t,\tau)}{\partial t}\Phi(\tau)\mathrm{d}\tau. \tag{3.4}$$

Si l'on a $K(t,t)\neq 0$, on obtient pour $f(x;t)$ l'équation intégrale suivante de seconde espèce de Volterra :

$$f(x;t)+\int_0^t \frac{K_t(t,\tau)}{K(t,t)} f(x;\tau)\,d\tau = \Phi(t)+\int_0^t \frac{K_t(t,\tau)}{K(t,t)}\Phi(\tau)d\tau. \tag{3.5}$$

Si l'on a $K(t,t)=0$, supposons que l'on a

$$K(t,t)=\frac{\partial}{\partial t}K(t,\tau)\Big|_{\tau=t}=\ldots=\frac{\partial^{m-1}}{\partial t^{m-1}}K(t,\tau)\Big|_{\tau=t}=0,\ \frac{\partial^m K(t,\tau)}{\partial t^m}\Big|_{\tau=t}\neq 0. \tag{3.6}$$

On obtient par conséquent pour $f(x;t)$ l'équation intégrale de seconde espèce de Volterra que suit

$$f(x;t)+\int_0^t\left[\frac{\partial^{m+1}K(t,\tau)}{\partial t^{m+1}}\Big/\frac{\partial^m K(t,\tau)}{\partial t^m}\Big|_{\tau=t}\right]f(x,\tau)d\tau= \tag{3.7}$$

$$=\Phi(t)+\int_0^t\left[\frac{\partial^{m+1}K(t,\tau)}{\partial t^{m+1}}\Big/\frac{\partial^m K(t,\tau)}{\partial t^m}\Big|_{\tau=t}\right]\Phi(\tau)d\tau,$$

d'où le

T h é o r è m e 2. *Dans les hypothèses* (3.6), *la solution unique de l'équation* (3.1) *est donnée par*

$$f(x;t)\equiv\Phi(t). \tag{3.8}$$

Dans l'une de nos Notes à venir, nous reviendrons sur le sujet de la détermination des classes d'équations fonctionnelles-intégrales dont la solution ne dépend que des paramètres ou des variables de la seconde série, c'est-à-dire des paramètres qui figurent sous le signe de la fonction inconnue après le point-virgule (d'après les notations que nous avons utilisées).

Remarques. Pour certains problèmes concernant la théorie de la probabilité nous avons du considérer les équations fonctionnelles-intégrales de forme

$$\int_0^\alpha f(x+y;\beta)\,d\beta = Q(\alpha)+\lambda\int_0^\alpha K(\alpha,\beta)[f(x;\beta)+f(y;\beta)]d\beta, \tag{3.9}$$

ou bien

$$f(x+y;\alpha)=Q(\alpha)+\lambda\int_0^\alpha K(\alpha,\beta)f(x;\beta)f(y;\beta)d\beta, \tag{3.10}$$

tandis qu'en relation avec nos problèmes des spectres concernant les systèmes polyvibrants [16], [17], certaines classes d'équations fonctionnelles aux différences dont les premiers membres se déduisent de l'expression

$$(3.11)\quad F(x_1+\xi_1, x_2+\xi_2)+F(x_1-\xi_1, x_2-\xi_2)\mp F(x_1+\xi_1, x_2-\xi_2)\mp \mp F(x_1-\xi_1, x_2+\xi_2),$$

ou bien de ses extensions à un nombre quelconque de variables indépendentes.

Mentionnons, enfin, qu'un nombre de problèmes concernant les équations fonctionnelles-différentielles-aux différences et plus généralement les équations aux structures entremélées a été présenté par les auteurs lors de la Conférence jubilaire du Séminaire Mathématique „Alexandre Myller" de l'Université „Al. I. Cuza" de Jassy.

Reçue le 26 V 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
(à présent à l'Université d'Alberta)
et
Université d'Alberta, Edmonton,
Canada

BIBLIOGRAPHIE

1. Mangeron D., *Matematica în cadrul Istoriei gîndirii ştiinţifice şi a Culturii.* Rev şt. „V. Adamachi", Iaşi, 1945, **32,** 10 p.
2. Dieudonné J. A., *The Work of Nicholas Bourbaki.* Amer. Math. Monthly, 1970, **77,** pp. 134—145.
3. Mangeron D., *Problèmes concernant les équations polyvibrantes.* C.r. Acad. Sci., Paris, **A 266,** 1968, pp. 870—873, 976—978, 1050—1053, 1103—1106 et 1121—1124.
4. Mangeron D., Oguztöreli M. N., *Problèmes concernant les équations polyvibrantes généralisées.* C.r. Acad. Sci., Paris, 1970, A **270,** pp. 37—40.
5. Mangeron, D. Krivosheine L. E., *New Methods of Numerical Calculation of the Solutions of Various Integro-differential Equations Presenting Interest in Applied Mechanics.* Rev. Roum. Méc. appl., 1964, **9,** pp. 1195—1221; 1965, **10,** pp. 3—34.
6. Mangeron D., Krivosheine L. E., *Problemi policalorici a rimanenza ed argomento ritardato.* Rend. Sem. Mat. Univ. Padova, 1965, **35,** pp. 341—364.
7. Mangeron D., *Sur une théorie unitaire concernant les équations aux dérivées partielles de différents types.* Conférence donnée lors du IV-e Congrès des Mathématiciens Roumains (27 mai—4 juin, 1956, Bucarest). Voir Bul. Inst. polit. Iaşi, 1946, **I,** *1,* pp. 295—303; Ibid. 1957, **III (VII),** *1—2,* pp. 39—45.
8. Mangeron D., Oguztöreli M. N., *Su alcuni problemi concernenti le equazioni integro-differenziali ad argomento ritardato.* Rend. Accad. Naz. Lincei, Cl. sci. fis. mat. e nat., 8-e ser., 1968, **44,** pp. 497—501, 713—719.
9. Mangeron D., *Neue Methoden zum Studium der nichtlinearen Schwingungen,* Abhandl. d. Deutschen Akad. Wiss. zu Berlin, Klasse für Math., Phys. u. Techn., 1965, **1,** S. 76—90.
10. Mangeron D., Oguztöreli M. N., *Solutions de certains systèmes polyvibrants exprimés par les fonctions „F" de Truesdell.* Bull. Acad. R. Sci. Belgique, 5-e sér., 1970, **46,** pp, 289—296, 280—288.
11. Climescu Al. C., *Application aux équations fonctionnelles de certaines constructions d'algèbre universelle.* Bull. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XII (XVII),** *3—4,* pp. 1—4.
12. Birkhoff, G., *Piecewise Bicubic Interpolation and Approximation in Polygons.* Dans le volume *Approximations with special Emphasis on Spline Functions* (ed. by I. J. Schoenberg), Academic Press, New York—London, 1969, p. 206.
13. Volterra V., *Opere Matematiche.* Memorie e Note pubblicate a cura dell'Accademia Nazionale dei Lincei col concorso del Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 5 vols., 1954 et suivants.

14. Picone M., Fichera G., *Trattato di Analisi Matematica*. Tumminelli, Roma, 1957.
15. Favard J., *Cours d'Analyse de l'École Polytechnique*. 3 vols, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
16. Mangeron D., *Problèmes des spectres pour les équations aux caractéristiques réelles et multiples*. C.r. Acad. Sci., Paris, 1937, **204**, pp. 94—96, 544—546, 1022—1024.
17. Oguztöreli M. N., *Problems Related with Polyvibrating* (Mangeron's) *Equations*. Dans le volume *Optimal Problems in Distributed Parameter Control Systems*, University of Alberta Research Studies, Edmonton, Alberta, 1968.

SISTEME MATEMATICE CU DIVERSE STRUCTURI

I. Studiul unei clase de ecuații funcționale-integrale

(Rezumat)

Autorii, continuîndu-și seria de cercetări referitoare la ecuații cu operatori polivibranți, poliarmonici și policalorici, liniari sau nu, cu operatori ereditari și argumente întîrziate [3] ... [9], prezintă soluții ale unor ecuații funcționale-integrale din cadrul unui șir de lucrări recente proprii publicate în *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* din Paris și în *Bulletin des Sciences* de l'Académie des Sciences de Belgique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. K. 512.8

ITERATIVE VERFAHREN ZUR LÖSUNG DER MATRIZENGLEICHUNG $X^2 - A = 0$

VON

LUDWIG ELSNER

1. Vorwort

Sowohl bei der allgemeinen Eigenwertaufgabe als auch bei manchen Aufgaben der Mechanik tritt das Problem auf, die eindeutig bestimmte positiv definite Quadratwurzel $A^{1/2}$ einer positiv definiten Matrix A zu bestimmen. L a a s o n e n [1] erweitert die Fragestellung auf den allgemeinen Fall von Matrizen mit positiven Eigenwerten, zu denen ebenfalls genau eine Quadratwurzel mit positiven Eigenwerten existiert (siehe Satz 3). Wir betrachten drei Verfahren:

1) *Das Newtonsche Verfahren* (3). Es konvergiert für alle Anfangsnäherungen, die genügend nahe an der Lösung liegen. Jeder Schritt erfordert die Auflösung eines linearen Gleichungssystems mit n^2 Unbekannten (n ist dabei die Anzahl der Zeilen bzw. Spalten von A).

2) Ist die Anfangsnäherung X_0 mit A vertauschbar, so sind alle weiteren X_i untereinander und mit A vertauschbar. Unter Benutzung dieser Kommutierbarkeit geht das Newton-Verfahren in das *Verfahren von Laasonen* (5) über. Das modifizierte Verfahren konvergiert im allgemeinen nicht mehr für alle Anfangsnäherungen, die hinreichend nahe an der Lösung liegen. Das Laasonen-Verfahren ist daher instabil (da die Rundungsfehler die Vertauschbarkeit zerstören).

3) *Das vereinfachte Newtonverfahren* (7). Es konvergiert für alle Anfangsnäherungen aus einer Umgebung der Lösung, wenn der Iterationsparameter γ in einem gewissen Intervall liegt. In [4] und [6] wurde dieses Verfahren bereits für positiv definite Matrizen angegeben und die Konvergenz für ein kleineres γ - Intervall gezeigt. Das numerische Verhalten ist allerdings am günstigsten für ein γ aus dem Restintervall. Ein Schritt erfordert

erheblich weniger Rechenaufwand als ein Schritt der beiden anderen Verfahren. Weiterhin zeigen wir, daß das Verfahren 3) in den meisten Fällen auch bei Matrizen mit nichtnegativen Eigenwerten, u.a. im positiv semidefiniten Fall konvergiert.

Zum Schluß werden die gewonnenen Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen auf Wurzeln beliebiger nichtsingulärer Matrizen übertragen.

Die Formulierungen des zweiten Abschnitts stammen im wesentlichen von Prof. Dr. J. Albrecht, Berlin. Ich danke ihm für wertvolle Ratschläge und Hinweise.

2. Das Newton - Verfahren

Gegeben sei eine $n \times n$ Matrix A mit positiven Eigenwerten. Dann existiert, wie wir noch beweisen werden, genau eine Matrix B mit positiven Eigenwerten, die

$$TX = X^2 - A = 0 \tag{1}$$

erfüllt. Wir nennen B die positive Quadratwurzel von A. Das Newtonsche Verfahren für die Bestimmung einer Lösung von (1)

$$TX_k + T'_{(X_k)}(X_{k+1} - X_k) = 0, \quad (k = 0, 1, \ldots)$$

lautet wegen $T'_{(X)}H = XH + HX$

$$X_k(X_{k+1} - X_k) + (X_{k+1} - X_k)X_k = A - X_k^2, \tag{2}$$

oder

$$X_kX_{k+1} + X_{k+1}X_k = A + X_k^2. \tag{3}$$

Analog führt das Newtonverfahren für $RX = AX^2 - I = 0$ (I= Einheitsmatrix) auf die Iterationsvorschrift $X_kX_{k+1} + X_{k+1}X_k = A^{-1} + X_k^2$.

Wegen der formalen Gleichheit beider Probleme werden wir nur (1) behandeln.

Mit $\varepsilon_k = X_k - B$ folgt durch Addition von (2) und $-BX_k - X_kB = -BX_k - X_kB + B^2 - A$ sofort $\varepsilon_{k+1}X_k + X_k\varepsilon_{k+1} = \varepsilon_k^2$, also $T'_{(X_k)}\varepsilon_{k+1} = \varepsilon_k^2$. Das zeigt die beim Newtonverfahren erwartete quadratische Konvergenz.

Weiter gilt

$$(X_{k+1} - X_k)^2 = X_{k+1}^2 - A. \tag{4}$$

Die Gleichung (3) führt auf ein $n^2 \times n^2$-Gleichungssystem, dessen Auflösung vereinfacht werden kann: Ist X_0 mit A vertauschbar, etwa

$X_0 = \alpha I$, so sind auch alle folgenden X_i untereinander und mit A vertauschbar. (3) reduziert sich auf

$$X_{k+1} = \frac{1}{2}(AX_k^{-1} + X_k). \tag{5}$$

Diese Iteration, angewendet auf die Gleichung $RX = 0$, wurde in [1] behandelt.

Bei der numerischen Rechnung ergibt sich allerdings, daß die Rundungsfehler die Vertauschbarkeit zerstören. Damit ist die Aequivalenz von (5) und (3) verletzt. Es zeigt sich, daß die ersten Schritte von (5) zunächst sehr schnell an die Lösung heranführen, daß sich dann jedoch die X_i wieder entfernen und schließlich numerische Divergenz eintritt.

3. Monotonie beim Newton-Verfahren

Beim Newtonschen Verfahren für eine reelle Gleichung $t(x) = 0$ zeigen die Näherungen monotones Verhalten, wenn, wie es bei $t(x) = x^2 - a$ der Fall ist, die zweite Ableitung in einer Umgebung der Nullstelle das Vorzeichen nicht wechselt ([2], S. 267). Eine ähnliche Aussage ist auch hier möglich. Allerdings muß in diesem Abschnitt vorausgesetzt werden, daß A zusätzlich hermitesch, also insgesamt positiv definit ist. Zunächst führen wir auf der Menge $\mathfrak{M}$ aller komplexen $n \times n$-Matrizen eine Halbordnung ein. Sei $X, Y \in \mathfrak{M}$.

$$X < Y \Leftrightarrow Y - X \text{ positiv definit}$$

$$X \leqslant Y \Leftrightarrow Y - X \text{ positiv semidefinit.}$$

Der Ordnungskegel $\mathfrak{p}$ besteht aus allen positiv semidefiniten Matrizen. $\mathring{\mathfrak{p}}$ sei die Menge aller positiv definiten Matrizen. Es gilt

Satz 1 (Ljapunoff [3]). *Bei gegebenem $H \in \mathfrak{M}$ sei*

$$L(X) . = XH + HX.$$

Dann sind die folgenden Aussagen äquivalent:

1. *Alle Eigenwerte λ_i von H erfüllen $\mathcal{R}e(\lambda_i) > 0$.*
2. *Für jedes $Y \in \mathring{\mathfrak{p}}$ existiert ein $X \in \mathring{\mathfrak{p}}$ mit $L(X) = Y$.*
3. *Es existiert ein $X \in \mathring{\mathfrak{p}}$ mit $L(X) \in \mathring{\mathfrak{p}}$.*

Wir brauchen die spezielle Folgerung:

Lemma 1. *Ist $H \in \mathring{\mathfrak{p}}$, $L(X) = XH + HX$, so gilt $L(X) \in \mathring{\mathfrak{p}} \Rightarrow X \in \mathring{\mathfrak{p}}$, $L(X) \in \mathfrak{p} \Rightarrow X \in \mathfrak{p}$.*

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

S a t z 2. *Sind* $A > 0$, $X_0 > 0$ *und* X_k *die nach* (3) *gebildeten Näherungen, so gilt*

$$0 < B \leqslant \ldots \leqslant X_{k+1} \leqslant X_k \leqslant \ldots \leqslant X_1,$$

$$A \leqslant X_k^2, \quad k = 1, 2, \ldots$$

Es ist $\lim X_i = B$.

B e w e i s. Wegen (3) und Lemma 1 folgt aus $0 < X_0$ sofort $0 < X_1$. (4) ergibt $0 < A \leqslant X_1^2$. Aus $A \leqslant X_k^2$, $0 < X_k$ folgt a) $X_{k+1} \leqslant X_k$ aus (2) und Lemma 1, b) $0 < X_{k+1}$ aus (3) und Lemma 1 und c) $A \leqslant X_{k+1}^2$ aus (4).

Damit ist der erste Teil gezeigt.

Aus $O \leqslant A \leqslant C$ folgt $0 \leqslant A^{1/2} \leqslant C^{1/2}$ (siehe z.B. [10]). Wegen c) bilden daher die X_k eine monotone, nach unten durch $B = A^{1/2}$ beschränkte Folge hermitescher Matrizen. Nach [4, S. 249] konvergiert die Folge gegen ein positiv definites B. (4) zeigt, daß $\hat{B} = B$ ist. Q.e.d.

Benerkung. Satz 2 bleibt richtig für symmetrisierbares A wenn der Ordnungskegel $\mathfrak{p}$ ersetzt wird durch $T^{-1}\mathfrak{p}T$. Dabei ist T eine nichtsinguläre Matrix mit TAT^{-1} symmetrisch.

In [1] hat Laasonen einen anderen Konvergenzbeweis gegeben. Er setzt dabei voraus, daß alle vorkommenden Matrizen kommutieren, erfaßt dabei aber auch den nichthermiteschen Fall.

4. Das vereinfachte Newton - Verfahren

Im folgenden sei wieder A eine Matrix mit positiven Eigenwerten. Das vereinfachte Newtonverfahren

$$TX_k + T_{(\widetilde{X}_0)}(X_{k+1} - X_k) = 0, \quad (k = 0, 1, \ldots)$$

lautet im Falle der Gleichung (1)

$$\widetilde{X}_0(X_{k+1} - X_k) + (X_{k+1} - X_k)\widetilde{X}_0 = A - X_k^2.$$

Dabei lassen wir zu, daß $\widetilde{X}_0$ vom Startvektor X_0 verschieden ist. Ist $\widetilde{X}_0$ eine Diagonalmatrix, so läßt sich X_{k+1} ohne Schwierigkeiten aus X_k berechnen. Der Fall $\widetilde{X}_0 = \operatorname{diag}(\sqrt{a_{11}}, \sqrt{a_{22}}, \ldots, \sqrt{a_{nn}})$ wurde für $A \in \mathring{\mathfrak{p}}$ in [5] behandelt. Allerdings wird dort nicht auf Konvergenzfragen eingegangen.

Wir wollen uns im weiteren mit dem numerisch besonders einfachen Fall $\widetilde{X}_0 = (2\gamma)^{-1}I$ befassen.

Grundlage für die folgenden Betrachtungen ist das

L e m m a 2. *Ist* $\lambda > 0$ *eine reelle Zahl,* $\gamma \neq 0$, $\lambda_0 = (2\gamma)^{-1}$, $\lambda_{k+1} = \lambda_k + \gamma(\lambda - \lambda_k^2)$, *so konvergiert für* $0 < \gamma \leqslant \lambda^{-1/2}$ *die Folge der* λ_k *gegen* $+\sqrt{\lambda}$.

Der Beweis soll hier nur angedeutet werden. Durch die Transformation $\varphi_k = \lambda_k - (2\gamma)^{-1}$, $t = \lambda - (2\gamma)^{-2}$ ergibt sich $\varphi_0 = 0$, $\varphi_{k+1} = \gamma(t - \varphi_k^2)$. Bei dieser Iteration kann mit Hilfe von Monotoniebetrachtungen gezeigt werden, daß für $-1 \leqslant 4t\gamma^2 < 3$ d.h. speziell für $0 < \gamma \leqslant \lambda^{-1/2}$, Konvergenz eintritt. Zudem ist die Folge der φ_k monoton fallend für $0 < \gamma \leqslant \lambda^{-1/2}/2$, während sie im anderen Bereich alterniert.

Ein ähnlicher Satz wird in [6, S. 31 ff.], allerdings bei anderen Anfangswerten und für den Bereich $0 < \gamma \leqslant \lambda^{-1/2}/2$ bewiesen. Siehe auch [4, S. 249 ff].

Durch vollständige Induktion zeigt man

L e m m a 3 ([7], S. 18). Es seien $\varphi_0, \varphi_1, \ldots$ *Zahlen mit* $|\varphi_{k+1}| \leqslant q|\varphi_k| + \varepsilon_k$, $q \neq 1$. *Dann gilt*

$$|\varphi_{k+1}| \leqslant q^k |\varphi_0| + \frac{1 - q^k}{1 - q}\varepsilon, \quad (k = 0, 1, \ldots). \tag{6}$$

Wir benötigen noch das folgende

L e m m a 4. *Seien* a_k, b_k, c_k *drei Zahlenfolgen mit* $a_{k+1} = a_k b_k + c_k$, $b_k \to b$, $c_k \to c$, $|b| < 1$. *Dann konvergieren auch die* a_k, *und zwar gegen* $a = c(1 - b)^{-1}$.

B e w e i s. Wegen $a_{k+1} - a = b_k(a_k - a) + a(b_k - b) + (c_k - c)$ genügt es, das Lemma für $c = 0$ zu beweisen. Für $k \geqslant k_0$ ist $|b_k| \leqslant q < 1$, $|c_k| \leqslant C$. Ist $M \geqslant C/(1-q)$ und $|a_k| \leqslant M$, so ist auch $|a_{k+1}| \leqslant qM + C \leqslant M$. Daher gilt mit $M_0 = \max\left(C(1-q)^{-1}, \max_{i \leqslant k_0} |a_i|\right)$ für alle k: $|a_k| \leqslant M_0$.

Sei $\varepsilon > 0$ gegeben. Es existiert ein $n_0(\varepsilon)$, so daß für alle $n \geqslant n_0$ gilt: $|c_n| \leqslant \varepsilon$, $|b_n| \leqslant q < 1$. Dann ist nach (6) $|a_{n_0+p}| \leqslant q^p M_0 + (1-q)^{-1}\varepsilon$. Die rechte Seite ist für genügend große p kleiner als $2(1-q)^{-1}\varepsilon$. Q.e.d.

S a t z 3. *Sei* A *eine Matrix mit positiven Eigenwerten,* $\rho = \max \lambda_i(A)$ *der Spektralradius,* $0 < \gamma \leqslant \rho^{-1/2}$. *Dann konvergiert die Folge*

$$X_{k+1} = X_k + \gamma(A - X_k^2), \qquad X_0 = (2\gamma)^{-1} I \tag{7}$$

gegen die eindeutig bestimmte positive Quadratwurzel von A.

B e w e i s. Zunächst einige Bemerkungen über die Klasse der Matrizen der Form

$$[\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_s] = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_s \\ 0 & \alpha_0 & \alpha_0 & \ddots & \alpha_2 \\ & 0 & & \alpha_0 & \alpha_1 \\ & & & & \alpha_0 \end{pmatrix} = \sum_{k=0}^{s} \alpha_k J^k$$

mit $J = [0, 1, 0, \ldots, 0]$. Sie wird schon in [1] betrachtet. Sie bildet einen kommutativen Ring, der wegen $J^{s+1} = 0$ vermöge $[\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_s] \to \Sigma \alpha_k Z^k$ isomorph ist zum Ring der Polynome in einer Unbestimmten z modulo

z^{s+1}. Nach dieser Bemerkung ist es leicht, Aufgaben wie die folgende zu lösen. Gesucht ist $[\alpha_0, \ldots, \alpha_s]$ mit $[\alpha_0, \ldots, \alpha_s]^2 = \lambda I + J = [\lambda, 1, 0, \ldots, 0]$, $\lambda \neq 0$. Dieser Aufgabe entspricht $(\Sigma \alpha_k z^k)^2 = \lambda + z \bmod z^{s+1}$ die offenbar von den ersten $s+1$ Gliedern der binomischen Reihe $(\lambda + z)^{1/2} = \lambda^{1/2} \Sigma \binom{1/2}{k} \lambda^{-k} z^k$ gelöst wird.

Wir transformieren A auf *Jordansche Normalform*

$$A = U^{-1} D U, \qquad D = \begin{pmatrix} \Delta_1 & & & 0 \\ & \Delta_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \Delta_q \end{pmatrix}.$$

Dabei ist entweder

$$\Delta_i = [\lambda_i, 1, 0, \ldots, 0] \tag{8}$$

mit passender Länge oder $\Delta_i = (\lambda_i)$ ist eine 1×1-Matrix. Mit $Y_k = U X_k U^{-1}$ transformiert sich (7) in

$$Y_{k+1} = Y_k + \gamma(D - Y_k^2), \quad Y_0 = (2\gamma)^{-1} I. \tag{9}$$

Da alle Y_k dieselbe Blockeinteilung wie D besitzen und die Konvergenz des Verfahrens in den 1×1-Diagonalkästchen durch Lemma 2 gesichert ist, genügt es, die Matrix (8) zu betrachten. Es sei also $\Delta = [\lambda, 1, 0, \ldots, 0]$ von der Länge $s+1$. Alle Y_k haben die Form $Y_k = [\alpha_0^{(k)}, \alpha_1^{(k)}, \ldots, \alpha_s^{(k)}]$. Die Gleichung (9) ergibt nun

$$\alpha_0^{(k+1)} = \alpha_0^{(k)} + \gamma(\lambda - \alpha_0^{(k)2}), \tag{10}$$

$$\alpha_1^{(k+1)} = (1 - 2\gamma\alpha_0^{(k)})\alpha_1^{(k)} + \gamma, \tag{11}$$

$$\alpha_m^{(k+1)} = (1 - 2\gamma\alpha_0^{(k)})\alpha_m^{(k)} - \gamma \sum_{j=1}^{m-1} \alpha_j^{(k)} \alpha_{m-j}^{(k)}, \quad (m = 2, \ldots, s). \tag{12}$$

Nach Lemma 2 konvergiert die Iteration (10) im angegebenen Bereich gegen $\lambda^{1/2}$. Daher strebt $b_k = 1 - 2\gamma\alpha_0^{(k)}$ gegen $b = 1 - 2\gamma\lambda^{1/2}$. Offenbar ist $|b| < 1$. Lemma 4 auf (11) und dann nacheinander auf $m = 2, 3, \ldots$ in (12) angewendet, zeigt die Konvergenz der übrigen Folgen. Für die Grenzwerte $\beta_m = \lim_{k \to \infty} \alpha_m^{(k)}$ gilt nach Lemma 4

$$\beta_1 = \frac{1}{2} \lambda^{-1/2}, \quad \beta_m = -\frac{1}{2} \lambda^{-1/2} \sum_{j=1}^{m-1} \beta_j \beta_{m-j};$$

(10)...(12) zeigen auch, daß $Y = [\lambda^{1/2}, \beta_1, \ldots, \beta_s]$ die Gleichung $Y^2 = \Delta$ erfüllt.

Für $0 < \gamma < \rho^{-1/2}$ strebt also die Folge (7) gegen eine Matrix B mit positiven Eigenwerten und $B^2 = A$. Es sei C eine andere positive Quadratwurzel von A. Wegen $CA = C^3 = AC$ ist C mit A, mit allen Polynomen in A, speziell mit allen X_i vertauschbar. Da $B = \lim X_i$, gilt auch $CB = BC$. Nach einem Satz über vertauschbare Matrizen (siehe etwa [8]) sind die Eigenwerte von $B + C$ darstellbar als Summe zweier Eigenwerte von B und C. Mithin ist $B + C$ nichtsingulär. Wegen $(B - C)(B + C) = B^2 - C^2 + BC - CB = 0$ ist $B = C$. Die positive Quadratwurzel ist also eindeutig. Q.e.d.

5. Stabilität beim vereinfachten Newton-Verfahren

Wir hatten beim Konvergenzbeweis des vereinfachten Newtonschen Verfahrens benutzt, daß alle vorkommenden Matrizen kommutieren. Obwohl diese Eigenschaft im Laufe der numerischen Rechnung verloren geht, wurde im Gegensatz zum gewöhnlichen Newton-Verfahren keine Instabilität festgestellt. Eine gewisse Erklärung für dieses Verhalten gibt

Satz 4. *Für jede hinreichend nahe bei B gelegene Anfangsnäherung X_0 konvergiert die Iteration* (7) *mit $0 < \gamma \leqslant \rho^{-1/2}$ gegen B, mit anderen Worten: B ist ein anziehender Fixpunkt der Iteration* (7).

Beweis. Ist $\varepsilon_k = X_k - B$, so ist $\varepsilon_{k+1} = \varepsilon_k + \gamma(B^2 - X_k^2) = \varepsilon_k - \gamma(\varepsilon_k B + B\varepsilon_k + \varepsilon_k^2) = \frac{1}{2}(\varepsilon_k(I - 2\gamma B) + (I - 2\gamma B)\varepsilon_k) - \gamma\varepsilon_k^2$. Die Abbildung $L : X \to XH + HX$ hat bekanntlich die Eigenwerte $\eta_i + \eta_j$ (η_i Eigenwert von H) [3]. Speziell hat die Abbildung mit $H = (I - 2\gamma B)/2$ den Spektralradius $\rho(L) = \max(|1 - 2\gamma\sqrt{\lambda_{\min}}|, |1 - 2\gamma\sqrt{\lambda_{\max}}|) < 1$. Dann gibt es auch eine Vektornorm $||\ ||$ mit zugeordneter Matrixnorm $||\ ||$ für die $||L|| < 1$ ist. Daher

$$||\varepsilon_{k+1}|| \leqslant ||L||\,||\varepsilon_k|| + \gamma||\varepsilon_k^2|| < ||\varepsilon_k||$$

für hinreichend kleine $||\varepsilon_k||$. B ist also ein anziehender Fixpunkt von (7). Q. e. d.

Es ist vernünftig, γ so zu wählen, daß $\rho(L)$ minimal wird. Das führt auf $\gamma_{\text{opt}} = (\sqrt{\lambda_{\max}} + \sqrt{\lambda_{\min}})^{-1}$ mit $\rho(L)_{\text{opt}} = (\sqrt{\lambda_{\max}} - \sqrt{\lambda_{\min}})(\sqrt{\lambda_{\max}} + \sqrt{\lambda_{\min}})^{-1}$. Der optimale Wert für γ liegt also im Bereich $\rho^{-1/2}/2 < \gamma < \rho^{-1/2}$. Numerische Rechnungen zeigen auch deutlich eine Abnahme der Anzahl der Iterationsschritte bei gegebener Genauigkeit, wenn γ vergrößert wird.

6. Nichtnegative Eigenwerte

Wir können einen Teil der vorigen Ergebnisse auf Matrizen mit *nichtnegativen* Eigenwerten übertragen. Man verifiziert sofort

L e m m a 5. *Sei* $\gamma > 0$, $0 \leqslant \lambda_0 \leqslant \gamma^{-1}$. *Dann konvergiert die Iteration* $\lambda_{n+1} = \lambda_n - \gamma\lambda_n^2$ *gegen* $\lambda = 0$.

Nun kann Satz 3 erweitert werden:

S a t z 5. *Sind alle Eigenwerte von A nichtnegativ, die zu dem Eigenwert 0 gehörigen Elementarteiler linear, so konvergiert* (7) *gegen die durch die folgenden Eigenschaften eindeutig festgelegte Quadratwurzel von A*:

a) *alle Eigenwerte von B sind nichtnegativ*;

b) *die zum Eigenwert 0 gehörigen Elementarteiler von B sind linear.*

B e w e i s. Besitzt A keine verschwindenden Eigenwerte, so ist alles in Satz 3 bewiesen. Andernfalls besagen die Voraussetzungen, daß in der Jordanschen Normalform der zu $\lambda = 0$ gehörige Diagonalblock gerade eine Nullmatrix ist. Nach Lemma 5 konvergiert der entsprechende Diagonalblock der Matrizen Y_n (siehe (9)) gegen die Nullmatrix. Daher gilt b). Daß B andererseits durch a) und b) eindeutig bestimmt ist, folgt daraus, daß die Nullmatrix die einzige Matrix mit linearen Elementarteilern ist mit $X^2 = 0$.

Bemerkung. Satz 5 zeigt, daß bei *positiv semidefinitem A* die Folge (7) gegen die eindeutig bestimmte *positiv semidefinite* Quadratwurzel B konvergiert.

7. Existenz und Eindeutigkeit bei nichtsingulären Matrizen

Eine Erweiterung der Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen auf beliebige nichtsinguläre Matrizen ist möglich.

D e f i n i t i o n. Es sei $H = \{z \mid z \in C,\ 0 \leqslant \arg z < \pi\}$ die obere Halbebene der Gaußschen Zahlenebene ohne die negative reelle Achse.

S a t z 6. *Ist A nichtsingulär, so existiert genau eine Matrix B mit* $B^2 = A$ *und Spektrum* $(B) \subset H$.

B e w e i s. Es genügt, A in der *Jordanschen Normalform* anzunehmen

$$A = \begin{pmatrix} \Delta_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \Delta_s \end{pmatrix}, \qquad \Delta_k = \begin{pmatrix} \lambda_k & * & & * \\ & \lambda_k & \ddots & \\ & & \ddots & * \\ 0 & & & \lambda_k \end{pmatrix},$$

($* = 0$ oder 1). Dabei seien in Δ_k alle Jordankästchen mit dem Eigenwert λ_k zusammengefaßt, so daß für $i \neq k$ auch $\lambda_i \neq \lambda_k$ ist. Dann hat jede Wurzel von A, da sie mit A vertauschbar ist, dieselbe Blockstruktur wie A ([9], S. 206]). Wir brauchen die Existenz- und Eindeutigkeit nur für ein A der Form

$$A = \Delta = \begin{pmatrix} \lambda & * & * & * \\ & \lambda & * & * \\ & & \ddots & * \\ 0 & & & \lambda \end{pmatrix}, \quad (* = 0 \text{ oder } 1)$$

zu zeigen. Ist $\lambda = re^{2i\varphi}$ $(0 \leqslant \varphi < \pi)$, so hat $\hat{A} = e^{-2i\varphi}A$ nur positive Eigenwerte. $\hat{A}$ hat nach Satz 3 genau eine positive Quadratwurzel $\hat{B}$. $B = e^{i\varphi}\hat{B}$ erfüllt also $B^2 = A$, Spektrum $(B) \subset H$. Ist C eine Matrix mit den gleichen Eigenschaften, so haben alle Eigenwerte α von C das Argument φ, da sie $\alpha^2 = \lambda = re^{2i\varphi}$ und $0 \leqslant \arg \alpha < \pi$ erfüllen. $e^{-i\varphi}C = \hat{C}$ hat positive Eigenwerte, $\hat{C}^2 = \hat{A}$. Nach Satz 3 ist $\hat{C} = \hat{B}$, d.h. $C = B$. Q.e.d.

Im Falle singulärer Matrizen läßt sich die Existenz und Eindeutigkeit einer Quadratwurzel nur durch zusätzliche Voraussetzungen sichern. Wir verweisen auf [9, S. 217 ff].

8. Beispiele

Es wurden zahlreiche numerische Rechnungen mit den Verfahren (5) und (7) durchgeführt.

Im normalen Fall, genauer, wenn $k = \lambda_{\max}(A)/\lambda_{\min}(A)$ nicht zu groß war und nicht zu hohe Genauigkeit verlangt wurde, lieferte (5) gute Ergebnisse, denn da dann nur wenig Schritte nötig waren, wirkten sich die Rundungsfehler kaum aus. In extremen Fällen versagte (5), aber nicht (7).

Beispiel 1. A = Hilbertmatrix, $a_{ik} = (i+k)^{-1}$. Bei Verwendung der Norm $|V| = \max_{i,k} |v_{ik}|$ ergab sich bei $n = 10$ und (5)

$$|X_9^2 - A| \approx 10^{-6}, \quad |X_{17}^2 - A| \approx 10^3, \quad |X_{35}^2 - A| \approx 10^5$$

(dazwischen gab es wieder bessere Werte, z.B. $|X_{28}^2 - A| \approx 0.6$). (7) wurde nach 103 Schritten und $|X_{103}^2 - A| < 10^{-4}$ abgebrochen.

Beispiel 2. $A = (I - 2uu^T)\,\mathrm{diag}(d_i)(I - 2uu^T)$, u_i, d_i Zufallszahlen, $\sum_i u_i^2 = 1$. Das Verfahren (7) wurde abgebrochen, wenn $|X_{r+1} - X_r| \leqslant 10^{-4}$.

$n = 5$,	$= 0.674$	$n = 10$	$= 0.987$
$\gamma = 0.61$	$r = 15$	$\gamma = 0.5$	$r = 19$
0.79	10	0.57	17
0.85	9	0.7	14
1.10	30	0.76	12
		0.8	16

(7) verlangt i.a. weit mehr Schritte als (5), die aber wenig Rechenaufwand erfordern.

Am günstigsten scheint es zu sein, zunächst nach (5) zu iterieren, und, falls der Abstand zwischen zwei Näherungen wieder anwächst, bevor die gewünschte Genauigkeit erreicht ist, nach (7) weiter zu iterieren.

Die nichtsymmetrischen und die positiv semidefiniten Matrizen zeigten schlechteres Konvergenzverhalten.

Eingegangen am 25. III 1968

Universität Hamburg,
Institut für Angewandte Mathematik,
Bundesrepublik Deutschland

LITERATURVERZEICHNIS

1. Laasonen P., *On the Iterative Solution of the Matrix Equation* $AX^2 - I = 0$. MTAC, 1958, **12**, pp. 109–116.
2. Collatz L., *Funktionalanalysis und numerische Mathematik*. Springer Verlag, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 1964.
3. Schneider, H., *Positive Operators and an Inertia Theorem*. Num. Math., 1965, **7**, pp. 11–17.
4. Riesz F., Sz.-Nagy B., *Vorlesungen über Funktionalanalysis*. Deutscher Verlag d. Wissensch., Berlin, 1956.
5. Pulay P., *An Iterative Method for the Determination of the Square Root of a Positive Definite Matrix*. ZAMM, 1966, **46**, S. 151.
6. Babuska I., Prager M., Vitasek E., *Numerical Processes in Differential Equations*. Wiley a. Sons, London — New York — Sydney, 1966.
7. Henrici P., *Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations*. Wiley a. Sons, New York–London, 1962.
8. Drazin M. P., Dungey J. W., Gruenberg K. W., *Some Theorems on Commutative Matrices*. J. London Math. Soc., 1951, **26**, pp. 221–228.
9. Gantmacher F. R., *Matrizenrechnung*. T. **I**, Deutscher Verlag d. Wissensch., Berlin, 1958.
10. Heinz E., *Beiträge zur Störungstheorie der Spektralzerlegung*. Math. Ann., 1951, **123**, S. 415–438.

PROCEDEE ITERATIVE PENTRU REZOLVAREA ECUAȚIEI MATRICEALE $X^2 - A = 0$

(Rezumat)

Se cercetează amănunțit trei procedee de obținere a rădăcinii pătrate $A^{1/2}$ a unei matrice A date, care se denumesc: 1) procedeul lui Newton, 2) procedeul lui Laasonen și 3) procedeul lui Newton simplificat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ, MECANICĂ TEORETICĂ, FIZICĂ

C. Z. 512.0

ASUPRA ALGEBRELOR SEMISIMPLE NECOMUTATIVE DE ORDIN FINIT

DE

I. ENESCU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 2—4 iulie 1970

1. O bine cunoscută teoremă a lui W e d d e r b u r n [1], arată că orice algebră simplă este produsul dintre o algebră cu diviziune şi algebra completă de matrice M_{n^2} de ordin n^2 şi reciproc. În cazul unui cîmp dat de scalari, rezultatul de mai sus permite precizarea ordinului oricărei algebre simple. Mai mult, se poate decide existenţa şi structura oricărei algebre semisimple pentru un ordin dat, utilizînd descompunerea acesteia în sumă directă de algebre simple. Desigur, acest fapt este practic posibil numai pe acele corpuri de scalari pentru care se cunosc toate tipurile neizomorfe de algebre cu diviziune, motiv pentru care vom întreprinde acest studiu în cazul corpului real R şi respectiv al unui corp K algebric închis.

2. Fie corpul R de scalari. Atunci ordinul p al oricărei algebre simple are respectiv una din formele: $p = 1 \cdot n^2$, $p = 2 \cdot n^2$, $p = 4 \cdot n^2$, $(n = 1, 2, \ldots)$.

Excluzînd cazurile $n = 1$, $p = 1$; $n = 1$, $p = 2$, care conduc la algebra numerelor reale şi respectiv a celor complexe C, se constată imediat că *ordinul oricărei algebre simple necomutative este* $\geqslant 4$.

Utilizarea descompunerii unice a oricărei algebre semisimple în sumă directă de algebre simple şi a constatării de mai sus, dovedeşte imediat

T e o r e m a 1. *Orice algebră semisimplă, care nu este şi simplă, de ordin* $\leqslant 4$ *este comutativă.*

3. Ne propunem acum determinarea algebrelor reale semisimple necomutative de ordin cinci.

Notînd prin Q algebra cuaternionilor reali şi utilizînd descompunerea în sumă directă de algebre simple, obţinem următoarele posibilităţi pe care le prezentăm după ordinele componentelor:

$R \dot{+} R \dot{+} R \dot{+} R \dot{+} R$ comutativ, nu interesează;

$R \dot{+} R \dot{+} R \dot{+} C$ comutativ, nu interesează;

$R \dot{+} Q$; $R \dot{+} M_{2^2}$ două tipuri neizomorfe.

Faptul că algebrele $R \dot{+} Q$ și respectiv $R \dot{+} M_{2^2}$ sînt neizomorfe este evident, întrucît $Q \not\simeq M_{2^2}$.

Rezultatele acestea demonstrează

Teorema 2. *Există numai două tipuri neizomorfe de algebre semisimple reale necomutative de ordin cinci și acestea sînt reprezentate prin sumele directe dintre algebra numerelor reale și aceea a cuaternionilor reali și, respectiv, algebra numerelor reale și algebra completă de matrice de ordinul* 2^2.

4. Deși procedeul de mai sus nu este exhaustiv, el se poate utiliza din aproape în aproape, pentru determinarea, pînă la izomorfism, a tuturor tipurilor de algebre reale semisimple necomutative de un ordin dat.

În cazul algebrelor de ordin șase și respectiv șapte, se stabilesc

Teorema 3. *Există numai patru tipuri neizomorfe de algebre reale semisimple necomutative de ordin șase și ele sînt reprezentate prin respectiv sumele directe*: $R \dot{+} R \dot{+} Q$, $R \dot{+} R \dot{+} M_{2^2}$, $C \dot{+} Q$; $C \dot{+} M_{2^2}$.

Teorema 4. *Există numai patru tipuri neizomorfe de algebre reale semisimple necomutative de ordin șapte, anume acelea reprezentate respectiv prin*: $R \dot{+} R \dot{+} R \dot{+} Q$, $R \dot{+} R \dot{+} R \dot{+} M_{2^2}$, $R \dot{+} C \dot{+} Q$, $R \dot{+} C \dot{+} M_{2^2}$.

Faptul că numărul de tipuri neizomorfe este același pentru ordinele șase și șapte se explică imediat, observînd că, neexistînd algebre simple reale de ordin cinci și șase respectiv, structura componentelor sumei directe este comună pentru ambele ordine, algebrele respective diferind numai prin numărul acestor componente.

Procedeul prezentat permite clasificarea algebrelor semisimple după diverse criterii care să țină seama de structura comună sau nu, a componentelor ce formează suma directă corespunzătoare.

5. Fie acum un corp K algebric închis. Se știe [2] că singurele algebre simple pe K sînt algebrele complete de matrice de ordin n^2. Atunci, ținînd seama de rezultatele amintite în § **1**, rezultă imediat:

Teorema 5. *Singurele algebre semisimple comutative pe* K *sînt acelea ale căror componente din descompunerea în sumă directă de algebre simple sînt toate, respectiv izomorfe cu corpul* K. *Ordinul unei asemenea algebre poate fi egal cu orice număr natural.*

Teorema 6. *Orice algebră semisimplă pe un corp algebric închis, care nu este sumă directă de exclusiv algebre simple de ordin unu, este necomutativă. Ordinul unei asemenea algebre este* $\geqslant 4$.

Coroborarea acestor două rezultate, conduce imediat la

Teorema 7. *Pentru un ordin dat, structura unei algebre semisimple necomutative pe un corp K algebric închis, poate avea exclusiv una din formele*: M_{n^2}, $K+M_{n^2}$, $M_{n^2}+M_{p^2}$.

Și aici, pentru un ordin dat, se pot determina toate tipurile neizomorfe de algebre semisimple necomutative, utilizînd în esență, procedeul prezentat în cazul corpului real.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra ae Matematici II

BIBLIOGRAFIE

1. Albert A. A., *Structure of Algebras*. Am. Math. Soc., New York, 1939.
2. Weyl H., *The Classical Groups*. Princeton, 1946.

SUR LES ALGÈBRES SEMISIMPLES NONCOMMUTATIVES D'ORDRE FINI

(Résumé)

On établi des propriétés des algèbres semisimples noncommutatives et on présente un procédé qui permet la détermination des tous les types nonisomorphes de telles algèbres qui ont un ordre donné, dans le cas du corps réel et respectivement d'un corps algébriquement clos.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. Z. 513.821.9

DESPRE O FUNCŢIE NUMERICĂ CARE CARACTERIZEAZĂ PARALELISMELE PARŢIALE ÎN S_n

DE

ŞTEFANIA RUSCIOR

1. Într-un spaţiu afin cu n dimensiuni S_n, este cunoscută noţiunea de paralelism parţial şi paralelism complet [1].

În două lucrări anterioare [2], [3] am considerat unele aspecte algebrice ale paralelismului folosind teoria laticelor geometrice.

Se ştie că într-o latice geometrică este definit paralelismul astfel [4]: varietatea A este paralelă cu B, $(A||B)$ dacă A intersectat cu B este elementul nul şi A reunit cu B acoperă pe B.

Avem:

$$A||B \quad \text{dacă} \quad \begin{matrix} A \cap B = \varnothing, \\ A \cup B \succ B. \end{matrix}$$

Remarcăm că această relaţie nu este simetrică: de exemplu în S_3 un plan A este paralel cu o dreaptă B dacă $A \cap B = \varnothing$, deoarece $A \cup B = U$ şi $U = S_3$ acoperă varietatea A. Dreapta B după definiţia de mai sus, nu este paralelă cu planul A deoarece S nu acoperă dreapta B. Această definiţie nu cuprinde paralelismele parţiale şi se referă numai la paralelismul complet.

În această lucrare am considerat o funcţie numerică capabilă să caracterizeze toate paralelismele parţiale. Pentru aceasta am introdus *varietăţi liniare mixte* formate din puncte proprii şi puncte improprii.

2. Vom defini aceste varietăţi într-un spaţiu afin S_n astfel: se consideră o latice geometrică finită de dimensiune n formată din elemente proprii şi o altă latice geometrică de dimensiune $n - 1$ formată din elemente improprii.

Un punct propriu este caracterizat în S_n prin n-upla valorilor reale $(x_1, x_2, \ldots, x_n, 1)$ iar un punct impropriu prin $(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n, 0)$. Fie M mulţimea varietăţilor liniare proprii dintr-o latice geometrică cu n dimensiuni şi M mulţimea varietăţilor liniare improprii dintr-o latice geometrică improprie de dimensiune $n - 1$.

D e f i n i ţ i e. O varietate mixtă $\bar{A}$ este definită de perechea (A, A^*) dacă $A \in M$, $A^* \in M^*$, una din dimensiunile varietăţilor A sau A^* este $\geqslant 1$ şi este satisfăcută relaţia:

$$d[A] - d[A^*] = \pm 1.$$

D e f i n i ţ i e. Pentru perechea care conţine elementul nul Ø nu impunem nici o restricţie asupra dimensiunilor; astfel avem:

$$\text{pentru} \quad \forall A \in M;\ (A, Ø) = A = (Ø, A),$$

$$\text{pentru} \quad \forall A^* \in M^*;\ (A^*, Ø) = A^* = (Ø, A^*).$$

Consecinţă: avem atunci varietatea mixtă $\bar{A} = (A, A^*) = (A^*, A)$.

Dimensiunea varietăţii mixte. Dimensiunea varietăţii mixte $\bar{A}$ este un număr natural $d[\bar{A}]$ dat de cea mai mare dimensiune a varietăţilor componente astfel:

$$d[\bar{A}] = \max\{d[A],\ d[A^*]\}.$$

Totalitatea varietăţilor mixte din S_n pot fi reprezentate într-un tablou care pe linii conţine elementele laticii proprii M, şi pe coloană elementele matricii improprii M^*.

Considerăm şi o operaţie binară notată prin $+$, care face ca perechii (A, A^*) să-i corespundă varietatea $\bar{A}$. Avem astfel relaţiile:

$$\begin{cases} A + A^* = A^* + A = \bar{A}, \\ Ø + A = A + Ø = A, \\ Ø + A^* = A^* + Ø = A^*. \end{cases}$$

$+$	Ø	V_0^*	V_1^*	V_2^*		V_{n-1}^*
Ø		V_0^*	V_1^*	V_2^*		V_{n-1}^*
V_0	V_0		$\bar{V}_1$			
V_1	V_1	$\bar{V}_1$		$\bar{V}_2$		
V_2	V_2		$\bar{V}_2$		$\bar{V}_3$	
V_3	V_3			$\bar{V}_3$		
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
V_n	V_n					$\bar{V}_n$

Exemple. În S_3 avem varietățile mixte $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$, $\bar{V}_3$. În S_4 avem varietățile mixte $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$, $\bar{V}_3$, $\bar{V}_4$.

Definiție. Reuniunea între două varietăți mixte este o varietate mixtă definită de perechile obținute prin reuniunea varietăților proprii și de reuniunea varietăților improprii. Avem

$$\bar{A} \cup \bar{B} = (A + A^*) \cup (B + B^*) = (A \cup B) + (A^* \cup B^*) =$$
$$= (C + C^*) = \bar{C}.$$

Se constată că reuniunea definită mai sus a varietăților mixte ale unui spațiu S_n satisface axiomele din definiția cunoscută [4] a laticelor.

Definiție. Intersecția a două varietăți mixte $\bar{A}$, $\bar{B}$ este:

$$\bar{A} \cap \bar{B} = (\bar{A} + A^*) \cap (B + B^*) = (A \cap B) + (A^* \cap B^*) =$$
$$= (C + C^*) = \bar{C}$$

dacă:

$$\begin{cases} A \cap B = C, \\ A^* \cap B^* = C^* \Rightarrow \bar{A} \cap \bar{B} = (C + C^*) = \bar{C}, \\ d[C^*] = d[C] \pm 1. \end{cases}$$

Observație. Mulțimea varietăților (*) nu este închisă față de intersecție, întrucît această operație poate conduce și la varietăți proprii sau improprii. Într-adevăr:

a) în cazul $(A \cap B) = \emptyset$ și $(A^* \cap B^*) = C^*$ avem

$$(\bar{A} \cap \bar{B}) = (\emptyset + C^*) = C^*;$$

b) în cazul $(A^* \cap B^*) = \emptyset$ și $(A \cap B) = C$ avem

$$(\bar{A} \cap \bar{B}) = (C + \emptyset) = C.$$

Prin urmare din intersecția a 2 varietăți mixte pot rezulta și varietăți ce nu aparțin lui $\bar{M}$, deci varietățile mixte nu formează o latice în privința intersecției. Se vede că mulțimea varietăților mixte într-un S_n formează o *semilatice* ce conține varietățile mixte cu dimensiunea $\geqslant 1$ pînă la dimensiunea n. Dacă intersecția a două varietăți mixte este o varietate mixtă atunci dimensiunea intersecției este dată de relația

$$(1) \qquad \begin{cases} \bar{A} \cap \bar{B} = \bar{C}, \\ d[\bar{C}] \leqslant \min \{d[\bar{A}], d[\bar{B}]\} - 1. \end{cases}$$

$$(2) \qquad d[\bar{A} \cap \bar{B}] \leqslant d[A] - 1 \quad \text{sau} \quad d[A \cap \bar{B}] \leqslant d[A^*] - 1.$$

Relația (2) caracterizează dimensiunea intersecției în cazul cînd această intersecție este o varietatea proprie A sau o varietate improprie A^*.

Se arată, folosind legea dimensională a laticelor geometrice afine [4],

dintr-un S_n, că avem relaţia fundamentală:

$$d[\bar{A}] + d[\bar{B}] \leqslant n + d[\bar{A} \cap \bar{B}]. \tag{3}$$

3. *Definiţia paralelismului.* Două varietăţi liniare mixte distincte $\bar{A}$ şi $\bar{B}$ de dimensiune $\geqslant 1$ sînt paralele ($\bar{A}||\bar{B}$) dacă intersecţia lor este o varietate improprie

$$\bar{A}||\bar{B} \quad \text{dacă} \quad \bar{A} \cap \bar{B} = C^*.$$

Din definiţie rezultă că relaţia de paralelism este simetrică.

În adevăr,

$$\bar{A}||\bar{B} \Rightarrow \bar{A} \cap \bar{B} = (A + A^*) \cap (B + B^*) = (A \cap B) + (A^* \cap B^*) =$$
$$= (\varnothing, C^*) = C^*,$$
$$\bar{B}||\bar{A} \Rightarrow \bar{B} \cap \bar{A} = (B + B^*) \cap (A + A^*) = (B \cap A) + (B^* \cap A^*) =$$
$$= (\varnothing, C^*) = C^*.$$

Deoarece

$A \cap B = B \cap A$ şi $A^* \cap B^* = B^* \cap A^*$, avem $\bar{A}||\bar{B}$ şi $\bar{B}||\bar{A}$.

Dimensiunea paralelismului. Se numeşte dimensiune a paralelismului pe mulţimea varietăţilor liniare mixte $\bar{M}$, o funcţie $P(\bar{A}, \bar{B})$ pozitivă, definită pentru orice pereche $\bar{A}||\bar{B}$ cu $\bar{A} \neq \bar{B}$ de dimensiune $\geqslant 1$.

Această funcţie este dată de expresia:

$$\delta = P(\bar{A}, \bar{B}) = \frac{d[\bar{A} \cap \bar{B}] + 1}{\min\{d[\bar{A}], d[\bar{B}]\}}$$

şi are următoarele proprietăţi:

1. $P(\bar{A}, \bar{B})$ este un număr raţional, $0 \leqslant \delta \leqslant 1$;
2. $\delta = 0$, varietăţile $\bar{A}$ şi $\bar{B}$ nu sînt paralele;
3. $\delta = 1$, varietăţile $\bar{A}$ şi $\bar{B}$ sînt complet paralele.

4. Categorii de paralelism în S_3, S_4 şi S_5.

În S_3 avem varietăţile liniare mixte $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$, $\bar{V}_3$. Considerăm dreptele $\bar{V}_1$, $\bar{V}'_1$

$$\bar{V}_1||\bar{V}'_1 \quad \text{dacă} \quad \bar{V}_1 \cap \bar{V}'_1 = (\varnothing + V_0^*) = V_0^*.$$

Dimensiunea paralelismului $\delta = 1/1 = 1$. Dreptele sînt complet paralele (în sens de paralele).

Planele $\bar{V}_2$ și $\bar{V}'_2$ sînt paralele dacă

$$\bar{V}_2 \cap \bar{V}'_2 = \begin{cases} (\varnothing + V_1^*) \Rightarrow \delta = 2/2 = 1, \text{ plane complet paralele;} \\ (\varnothing + V_0^*) \Rightarrow \delta = 1/2, \text{ plane semiparalele.} \end{cases}$$

Cazul $\delta = 1/2$ nu există deoarece relația (3) a intersecției nu este satisfăcută; avem $2 + 2 \leqslant 3 + 0$, relație imposibilă.

Plan cu dreaptă

$$\bar{V}_1 || \bar{V}_2 \Rightarrow (\bar{V}_1 \cap \bar{V}_2) = (\varnothing + V_0^*); \quad \delta = 1/1 = 1.$$

Planul și dreapta dacă sînt complet paralele, relația (3) a intersecției este verificată $(1 + 2 \leqslant 3 + 0)$.

În S_4 avem următoarele varietăți mixte: $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$, $\bar{V}_3$, $\bar{V}_4$ care pot fi paralele între ele astfel:

a) Două drepte paralele din S_4:

$$\bar{V}_1 || \bar{V}'_1 \quad \text{avem} \quad \bar{V}_1 \cap \bar{V}'_1 = (\varnothing + V_0^*) = V_0^*, \quad \delta = 1/1 = 1.$$

Dreptele sînt complet paralele.

b) Plane paralele $\bar{V}_2 || \bar{V}'_2$: avem

$$\bar{V}_2 \cap \bar{V}'_2 = \begin{cases} (\varnothing + V_1^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1, & \text{plane complet paralele;} \\ (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1/2, & \text{plane semiparalele.} \end{cases}$$

Planele semiparalele sînt definite ca plane care au un punct comun impropriu. Planele complet paralele sînt plane care au o dreaptă comună improprie. Ambele cazuri există deoarece legea (3) a intersecției este satisfăcută. Remarcăm că aceste cazuri de paralelism coincid cu cele definite în [1] și au fost întîlnite [5].

c) $\bar{V}_3 \cap \bar{V}'_3$: avem

$$\bar{V}_3 \cap \bar{V}'_3 = \begin{cases} (\varnothing + V_2^*) = V_2^* \Rightarrow \delta = 1, \\ (\varnothing + V_1^*) = V_1^* \Rightarrow \delta = 2/3, \\ (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1/3. \end{cases}$$

Dacă $\delta = 1$ legea (3) a intersecției este verificată.

Dacă $\delta = 2/3$ legea (3) a intersecției nu este verificată, deoarece $3+3 \leqslant 4 + 1$ (imposibil).

Dacă $\delta = 1/3$ avem $3 + 3 \leqslant 4 + 0$ (imposibil).

Rezultă că în S_4 avem numai hiperplane V_3 complet paralele.

d) Dreapta paralelă cu planul este complet paralelă deoarece:

$\bar{V}_2 || \bar{V}_1 \Rightarrow \bar{V}_2 \cap \bar{V}_1 = (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1.$

e) Plan paralel cu hiperplan. Avem:

$$\bar{V}_2 \| \bar{V}_3 \Rightarrow \bar{V}_2 \cap \bar{V}_3 = \begin{cases} (\varnothing + V_1^*) \Rightarrow \delta = 2/2 = 1, \\ (\varnothing + V_0^*) \Rightarrow \delta = 1/2. \end{cases}$$

Cazul $\delta = 1/2$ nu verifică legea (3) deoarece $2 + 3 \leqslant 4 + 0$ (imposibil).

Deci planul şi hiperplanul sînt numai complet paralele.

Se verifică în mod analog că toate celelalte paralelisme sînt complete. Prin urmare în S_4 apare cazul de paralelism complet al varietăţilor liniare şi de semiparalelism al planelor.

În S_5 avem varietăţile liniare mixte $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \bar{V}_3, \bar{V}_4, \bar{V}_5$.

a) Avem dreapta $\bar{V}_1$ complet paralelă cu toate celelalte varietăţi.

b) Planele paralele $\bar{V}_2 \| \bar{V}_2'$ pot fi de forma:

$$\bar{V}_2 \cap \bar{V}_2' = \begin{cases} (\varnothing + V_1^*) = V_1^* \Rightarrow \delta = 2/2 = 1, & \text{complet paralele;} \\ (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1/2, & \text{semiparalele.} \end{cases}$$

c) Hiperplanele de dimensiune 3. $\bar{V}_3 \| \bar{V}_3'$ avem:

$$\bar{V}_3 \cap \bar{V}_3' = \begin{cases} (\varnothing + V_2^*) = V_2^* \Rightarrow \delta = 3/3 = 1, \\ (\varnothing + V_1^*) = V_1^* \Rightarrow \delta = 2/3, \\ (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1/3. \end{cases}$$

Legea (3) este verificată în primele 2 cazuri, în cazul al treilea $3 + 3 \leqslant 5 + 0$ (imposibil).

Prin urmare putem avea hiperplane de dimensiune 3 complet paralele şi parţial paralele de dimensiune $\delta = 2/3$.

d) La hiperplane de dimensiune 4, avem $\bar{V}_4 \| \bar{V}_4'$ dacă

$$\bar{V}_4 \cap \bar{V}_4' = \begin{cases} (\varnothing + V_3^*) = V_3^* \Rightarrow \delta = 4/4 = 1, \\ (\varnothing + V_2^*) = V_2^* \Rightarrow \delta = 3/4, \\ (\varnothing + V_1^*) = V_1^* \Rightarrow \delta = 2/4 = 1/2, \\ (\varnothing + V_0^*) = V_0^* \Rightarrow \delta = 1/4. \end{cases}$$

În ultimele două cazuri legea (3) nu este verificată, deci nu există paralelism. Prin urmare în S_5 varietăţile liniare de dimensiune 4, $\bar{V}_4$, pot fi complet paralele şi parţial paralele de dimensiune $\delta = 3/4$.

Prin aceeaşi metodă se stabilesc categorii de paralelism $\bar{V}_3 \| \bar{V}_2$ şi $\bar{V}_3 \| \bar{V}_4$ cu $\delta = 1$ şi $\delta = 1/2$.

Din această definiţie dată paralelismului rezultă proprietăţi care permit să se redemonstreze toate teoremele cunoscute din geometria elementară.

Primită la 14 VII 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de matematici I

BIBLIOGRAFIE

1. Sommerville D. M. Y., *An Introduction to the Geometry of n Dimensions*. London, 1929.
2. Ruscior Șt., *Aspecte algebrice ale corespondenței prin paralelism*. Bul. Inst. polit. Iași, 1960, **VI** (**X**), *1—2*, pp. 1—6.
3. Ruscior Șt., *Sur le problème de la correspondance par parallélisme entre les variétés réglées dans* S_n. Annali di Matem. pura ed apl. Bologna, 1968, **LXXX**, pp. 153—166.
4. Dubreil-Jacotin M. L., Lesieur L., Croisot T., *Leçons sur la théorie des treillis des structures algébriques ordonnées et des treillis géometriques*. Paris, 1953.
5. Ruscior Șt., *Sur les propriétés des hypersurfaces réglées dans* E_5. Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci., 1965, **XIII**, *3*, pp. 225—227.

UNE FONCTION NUMÉRIQUE QUI CARACTÉRISE LES PARALLÉLISMES PARTIAUX DANS S_n

(Résumé)

On considère une fonction numérique capable à caractériser tous les parallélismes partiaux. On introduit dans ce but des variétés linéaires mixtes, formées par des points propres et des points impropres. La définition qu'on donne au parallélisme permet de retrouver tous les théorèmes de la géométrie élémentaire.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 512.99; 517.942.1

TRIGONOMETRIC AND HYPERBOLIC FUNCTIONS ON ALGEBRAS AND FORMULAS OF EULER'S TYPE

BY

ALFRED BRAIER

1. Introduction

In a previous paper [1], the author introduced the exponential function $f(xw) = \exp(xw)$ on an algebra A_n on the real field R ($w \in A_n$, $x \in R$), by imposing that for $\forall w$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} f(xw) = wf(xw). \tag{1}$$

If ε_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ are elements of a basis and γ_{ijk} $(i, j, k = 1, 2, \ldots, n)$ the structure constants of A_n, then the components $\varphi_i(x)$ of the exponential function $(\exp(xw) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x)\, \varepsilon_i)$ satisfy a system of n ordinary differential equations of the first order; the coefficients are determined by the structure constants and the components of w in the respective basis.

It was also proved that if one utilises as basis of an associative and commutative algebra A_n on the real field, with unit u, the powers of element v of which minimal polynomial coincides with the characteristic polynomial of the ordinary differential equation with constant coefficients

$$\varphi^{(n)} + a_1 \varphi^{(n-1)} + \ldots + a_{n-1} \varphi' + a_n \varphi = 0, \tag{2}$$

then the components of $\exp(xv)$ in the cyclical basis are fundamental solutions of Eq. (2).

For associative algebras, with unit, the definition (1) is equivalent to the usual one, which utilises a power series expansion. That fact has allowed to obtain in [1] the series expansion of the fundamental solutions of Eq. (2) in terms only of its coefficients $a_1, \ldots, a_n$.

By extending the mentioned idea, in the present paper we introduce trigonometric as well as hyperbolic functions of an algebra A_n with unit, on the real field R.

2. Trigonometric Functions

2.1. Let $T(xw)$ be the element of A_n which we put in correspondence with xw $(w \in A_n)$, for a fixed $x \in R$. If, for any w

$$\frac{d^2}{dx^2} T(xw) = -w^2 T(xw), \tag{3}$$

then $T(xw)$ will be called trigonometric function on A_n. Namely, if $T(0) = 0$, $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = w$, the function will be denoted as $\sin(xw)$, and if $T(0) = u$, $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = 0$ — as $\cos(xw)$.

Obviously, Eq. (2) is equivalent to system

$$\begin{cases} \frac{d}{dx}\cos(xw) = -w\sin(xw), & \frac{d}{dx}\sin(xw) = w\cos(xw), \\ \cos(0) = u. & \sin(0) = 0. \end{cases} \tag{4}$$

It results that only one of both functions are odd, namely $\sin(xw)$.

It the algebra is assoociative and commutative, by multiplying (4_1) with $\cos(xw)$ and (4_2) with $\sin(xw)$ and adding it follows that $\cos(xw) \times \times \frac{d\cos(xw)}{dx} + \sin(xw)\frac{d\sin(xw)}{dx} = 0$ or $\cos^2(xw) + \sin^2(xw) = \text{const.}$; taking into account (4_2), and (4_4) we get

$$\cos^2(xw) + \sin^2(xw) = u. \tag{5}$$

The existence of the introduced trigonometric functions is assured by the existence of solutions for system of equations that their components satisfy in the considered basis. If

$$\cos(xw) = \sum_{i=1}^{n} \Phi_i(x)\varepsilon_i\,, \qquad \sin(xw) = \sum_{i=1}^{n} \Psi_i(x)\varepsilon_i\,, \tag{6}$$

and

$$w = \sum_{i=1}^{n} a_i\,\varepsilon_i\,, \qquad \varepsilon_i\varepsilon_j = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{ijk}\,\varepsilon_k\,, \tag{7}$$

then Eqs. (4) lead to system

$$\begin{cases} \frac{d\Phi_k}{dx} = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i\gamma_{ijk}\Psi_j\,, & \frac{d\Psi_k}{dx} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i\gamma_{ijk}\Phi_j\,, \\ \Phi_k(0) = u_k\,, \quad \Psi_k(0) = 0, & (k = 1, 2, \ldots, n), \end{cases} \tag{8}$$

where u_k are the unit components in the respective basis $\left(u = \sum_{k=1}^{n} u_k\varepsilon_k\right)$.

The compatibility of system (8) for an element w of an arbitrary algebra A_n, with unit, remain still an open problem.

2.2. We can establish, easily a connection analogous to the well known Euler's formula, between the introduced trigonometric functions for an element of an associative and commutative algegbra, with unit, and the exponential function corresponding to another well determined element of the same algebra (when these functions exist).

Let be the relation $\exp(xz) = \cos(xw) + p\sin(xw)$, with z, w, $p \in A_n$, and $x \in R$. After derivation (see (1), (4_1), (4_3)) its becomes $z\exp(xz) = -w\sin(xw) + pw\cos(xw)$, valid for any x, in particular $x = 0$; then $z = pw$. By a new derivation we get $z^2 = -w^2$; taking into account the previous relation, it results $w^2(p^2 + u) = 0$. Therefore

$$(9) \qquad \begin{cases} \exp(xz) = \cos(xw) + p\sin(xw), \\ z = pw, \quad w^2 = 0 \quad \text{or} \quad p^2 = -u. \end{cases}$$

a) $w^2 = 0$: the corresponding trigonometric functions (4) are

$$(10) \qquad \sin(wx) = wx, \quad \cos(wx) = u \qquad (w^2 = 0);$$

b) $p^2 = -u$; by utilising such elements, when they exist in algebra A_n, we may write series of formulas of Euler's type, for a given w and $z = pw$, or a given z and obiously $w = -pz$[1]).

We can prove easily that they are the only consequences which derive here from $w^2(p^2 + u) = 0$. Indeed, $\exp(-xz) = \cos(xw) - p\sin(xw)$, $\exp(xz)\exp(-xz) = u$ and then $\cos^2(xw) - p^2\sin^2(xw) = u$; but according to (5), $p^2 = -u$. Therefore, either (10), or $p^2 + u = 0$.

Because p cannot be divisor of zero, it results (since $z = pw$):

$$(11) \qquad \begin{cases} \cos(xw) = \dfrac{1}{2}[\exp(xpw) + \exp(-xpw)], \\ \sin(xw) = \dfrac{1}{2p}[\exp(xpw) - \exp(-xpw)]; \end{cases}$$

with $w \to pw$, $pw \to -w$:

$$(12) \qquad \begin{cases} \cos(xpw) = \dfrac{1}{2}[\exp(xw) + \exp(-xw)], \\ \sin(xpw) = -\dfrac{1}{2p}[\exp(xw) - \exp(-xw)]. \end{cases}$$

Therefore, the same quantities which intervene as components of the trigonometric functions of arguent w, appear also in the expression of the exponential function defined for pw, and reciprocaly.

---

[1]) In the particular case of complex argebra, $p = j$ ($j^2 = -1$) and (9) becomes an usual formula.

That means that functions Φ_i, Ψ_i from (8) are linear combinations of $\exp(xpw)$ components, that satisfy differential equations of first order [1]. Namely, if the connection element $p^2 = -u$ is

$$(13)\quad p = \sum_{i=1}^{n} p_i \varepsilon_i, \quad \text{with} \quad \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \gamma_{ijk} p_i p_j = -u_k, \quad (k = 1, 2, \ldots, n),$$

then system (8) is equivalent (see (11), (1) and (7)) to $\dfrac{d\varphi_k}{dx} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} a_i' \gamma_{ijk} \varphi_j$, $(k = 1, 2, \ldots, n)$, where the n quantities a_i' are components of pw in basis ε_i, i.e. $a_i' = \sum_{q=1}^{n}\sum_{r=1}^{n} p_q a_r \gamma_{qri}$; therefore

$$(14)\quad \begin{cases} \dfrac{d\varphi_k}{dx} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\sum_{q=1}^{n}\sum_{r=1}^{n} p_q a_r \gamma_{ijk}\gamma_{qri}\varphi_j, \\ \varphi_k(0) = u_k, \quad (k = 1, 2, \ldots, n). \end{cases}$$

The function (7) can be expressed through (14) by means of (see (11))

$$(15)\quad \begin{cases} \Phi_k = \dfrac{1}{2}[\varphi_k(x) + \varphi_k(-x)], \quad \Psi_k = \dfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} p_i \gamma_{ijk}[\varphi_j(x) - \varphi_j(-x)], \\ (k = 1, 2, \ldots, n). \end{cases}$$

It follows immediately that in algebras A_n having elements of type (13), the existence of exponential functions assures also the existence of the here introduced trigonometric functions. Their expansion in power series can also be obtained without difficulties.

Taking now into account Eq. (9), connected either with the existence of elements $w^2 = 0$, or more generally with that of $p^2 = -u$, it results the following familiar relations involving trigonometric functions on commutative and associative algebras, with unit:

$$(16)\quad \begin{cases} \cos(w_1 + w_2) = \cos w_1 \cos w_2 - \sin w_1 \sin w_2, \\ \sin(w_1 + w_2) = \sin w_1 \cos w_2 + \cos w_1 \sin w_2. \end{cases}$$

2.3. The element pw which occur in (11), (12) will be called ,,exponentoial - trigonometric conjugate to w'', or ,,ET - conjugate of w''. The problem of obtaining the trigonometric functions components may be reduced to that of investigating the exponential function for the ET-conjugate.

Let be Eq. (2); its fundamental solutions are components of $\exp(xv)$ in the cyclical basis [1]

$$(17)\quad v^\circ = v_1, \quad v = v_2, \quad v^2 = v_3, \ldots, \quad v^{n-1} = v_n \text{ and } v^n = \sum_{i=1}^{n} a_i v^{n-i}.$$

If in this algebra exists an element $p^2 = -u$, then the existence of trigonometric functions are also assured. In order to obtain the trigonometric functions of element v which generates the cyclical basis, we shall determine the exponential functions for the ET-conjugate of v, i.e. the components in the new cyclical basis generated by the powers of $\hat{v} = pv$.

Taking into account that

$$p^{4k} = u, \quad p^{4k+1} = p, \quad p^{4k+2} = -u, \quad p^{4k+3} = -p, \quad (k = 0, 1, \ldots), \tag{18}$$

it results immediately

$$(-p)^{-k} = p^k, \quad (k = 0, 1, \ldots). \tag{18'}$$

By utilising the last relation (17) and the fact that $v = -p\hat{v}$, from $(-p\hat{v})^n = -\sum_{i=1}^{n} a_i(-p\hat{v})^{n-i}$ and (18') it follows

$$\hat{v}^n = -\sum_{i=1}^{n} a_i p^i \hat{v}^{n-i}. \tag{19}$$

But the powers of p can be expressed through u or p itself, that in the old basis was $p = \sum_{k=1}^{n} p_k v^{n-k}$; then, having in mind the carried out basis transformation, namely

$$\hat{v}_1 = v_1, \quad \hat{v}_2 = pv_2, \quad \hat{v}_3 = -v_3, \quad \hat{v}_4 = -pv_4, \ldots, \tag{20}$$

we obtain easily the expression of p in the new basis. Finaly, Eq. (19) becomes in general

$$\hat{v}^n = -\sum_{i=1}^{n} a_i^* v^{n-i}, \tag{21}$$

where the n real quantities a_i^* are obtained by performing the above mentioned calculations.

The differential equation ET-conjugated to Eq. (2) is

$$\varphi^{(n)} + a_1^* \varphi^{(n-1)} + \ldots + a_{n-1}^* \varphi' + a_n^* \varphi = 0; \tag{22}$$

its fundamental solutions linear combinations (15) provide the components of the trigonometric functions for element v.

R e m a r k. If in Eq. (2) the coefficients have the particular form

$$a_i = \begin{cases} a_{4k}, & \text{if } i = 4k, \\ 0, & \text{if } i \neq 4k, \end{cases} \quad \left(k = 1, 2, \ldots, \left\{\frac{n}{4}\right\}\right), \tag{23}$$

where $\{\ \}$ denotes the integer part, then (21) has the same form as the last relation (17), and Eqs. (22) and (2) are identical. That means that v and his ET-conjugate have both the same minimal polynomial, i.e.

the fundamental solutions of Eq. (2) intervene as well in the exponential, as in the trigonometric functions, build up for element v (17).

3. Hyperbolic Functions

In a similar manner we can define hyperbolic functions on algebra A_n, through

$$\frac{d^2}{dx^2} H(xw) = w^2 H(xw). \tag{24}$$

If $H(0) = 0, \left(\frac{dH}{dx}\right)_{x=0} = w$, the function is $\sinh(xw)$ and if $H(0) = u, \left(\frac{dH}{dx}\right)_{x=0} = 0$ — $\cosh(xw)$. The analogous of system (4) is now

$$\begin{cases} \frac{d}{dx}\cosh(xw) = w\sinh(xw), & \frac{d}{dx}\sinh(xw) = w\cosh(xw), \\ \cosh(0) = u, & \sinh(0) = 0. \end{cases} \tag{25}$$

The function $\cosh(xw)$ is even and $\sinh(xw)$ — odd; it takes place the relation

$$\cosh^2(xw) - \sinh^2(xw) = u. \tag{26}$$

We can also obtain without difficulties formulas of Euler's type, analogous to (9), namely

$$\begin{cases} \exp(xz) = \cosh(xw) + q\sinh(xw), \\ z = qw, \quad w^2 = 0 \text{ or } q^2 = u. \end{cases} \tag{27}$$

a) $w^2 = 0$: the hyperbolic functions (25) are identical to (10);

b) $q^2 = u$: element w and qw are now „exponential-hyperbolic conjugated" or „EH-conjugated" and we can write

$$\begin{cases} \cosh(xw) = \frac{1}{2}[\exp(xqw) + \exp(-xqw)], \\ \sinh(xw) = \frac{1}{2q}[\exp(xqw) - \exp(-xqw)]; \end{cases} \tag{28}$$

$$\begin{cases} \cosh(xw) = \frac{1}{2}[\exp(xw) + \exp(-xw)], \\ \sinh(xqw) = \frac{1}{2q}[\exp(xw) - \exp(-xw)]. \end{cases} \tag{29}$$

If

$$(30) \qquad q = \sum_{i=1}^{n} q_i \varepsilon_i, \quad \text{with} \quad \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} q_i q_j \gamma_{ijk} = u_k, \quad (k = 1, 2, \ldots, n),$$

we can obtain the analogous of relations (14) and (15). Now

$$(31) \qquad q^{2k} = u, \quad q^{2k+1} = q, \quad q^{-k} = q^k, \quad (k = 0, 1, \ldots)$$

and (19) (where $p \to q$) remains valid for $\tilde{v}$, the EH - conjugate of v.

The differential equation EH - conjugated to (2), has form (22), where coefficients a_i^{**} may be calculated in a similar way to that indicated in § **2.3**. If the coefficients in (2) are

$$(32) \qquad a_i = \begin{cases} a_{2k}, & \text{if } i = 2k \\ 0, & \text{if } i \neq 2k, \end{cases} \quad \left(k = 1, 2, \ldots, \left\{\frac{n}{2}\right\}\right),$$

then the analogous of (19) (with $p \to q$) has the same form as the last relation (17) and the differential equation EH-conjugated to Eq. (2) is identical to this one. That means that its fundamental solutions intervene as well in the exponential, as in the hyperbolic functions of element v (17).

The particular case (32) is included in (23). It results that if conditions (23) takes place, Eq. (2) coincides with bots hers conjugates introduced here (ET and EH) ; therefore, its fundamental solutions are present in the components of all the functions on algebras which we introduced (exponential, trigonometric and hyperbolic).

The use of Eq. (27) denotes that for hyperbolic functions on associative algebras, with unit (having elements $w^2 = 0$ or $q^2 = u$) it takes place the following relations

$$(33) \qquad \begin{cases} \cosh(w_1 + w_2) = \cosh w_1 \cosh w_2 + \sinh w_1 \sinh w_2, \\ \sinh(w_1 + w_2) = \sinh w_1 \cosh w_2 + \cosh w_1 \sinh w_1. \end{cases}$$

Also we can establish that

$$(34) \qquad \cos(xpw) = \cosh(xw), \quad \sin(xpw) = p \sinh(xw)$$

and

$$(35) \qquad \cos(xw) = \cosh(xpw), \quad \sin(xw) = -p \sinh(xpw),$$

where $p^2 = -u$.

4. Applications

Let be the following two equations :

$$(36) \qquad \varphi^{IV} + 4\varphi = 0 \quad \text{and} \quad \varphi^{IV} + 2\varphi'' + \varphi = 0.$$

The first leads [1] to the $\mathcal{P}$-polynions algebra (cartesian product of two complex algebras [2]) and the second to the well known Sobrero's algebra [3].

The cyclical basis (17) are respectively

$$(37)\qquad \begin{cases} v^{\circ} = v_1, \quad v = v_2, \quad v^2 = v_3, \quad v^3 = v_4, \\ v^4 = -2v_2 \quad \text{and} \quad v^4 = -2v_3 - v_2. \end{cases}$$

4.1. The fundamental solutions of (36_1) are Kriloff functions [1], [4]

$$(38)\qquad \begin{cases} \varphi(x) = \cos x \cosh x, \quad \psi(x) = \dfrac{1}{2}(\sin x \cosh x + \cos x \sinh x), \\ \theta(x) = \dfrac{1}{2}\sin x \sinh x, \quad \chi(x) = \dfrac{1}{4}(\sin x \cosh x - \cos x \sinh x), \end{cases}$$

which intervene in $\exp(xv_2) = \varphi v_1 + \psi v_2 + \theta v_3 + \chi v_4$. Equation $p^2 + v_1 = 0$ has in algebra (37_1) the roots

$$(39)\qquad p = \pm\frac{v_3}{2} \quad \text{then} \quad \hat{v}_2 = \pm\frac{v_4}{2}.$$

Taking into account (12) (and the fact that $\varphi(x)$, $\theta(x)$ are even functions, and the other two — odd) it results immediately

$$(40)\qquad \cos\frac{xv_4}{2} = \varphi v_1 + \theta v_3, \quad \sin\frac{xv_4}{2} = -2\chi v_2 + \frac{1}{2}\psi v_4.$$

By utilising (5) we obtain two simple relations between Kriloff functions $\varphi^2 - 4\theta^2 + 8\varphi\chi = 1$ and $2\varphi\theta + 4\chi^2 - \psi^2 = 0$ (see also [4]; other relations can be obtained here by means of (16))

Since now conditions (23) are fulfiled, Eq. (36_1) coincides with its ET-conjugate ($\hat{v}_2$ has the same minimal polynomial as v_2). Therefore $\exp(x\hat{v}_2) = \varphi\hat{v}_1 + \psi\hat{v}_2 + \theta\hat{v}_3 + \chi\hat{v}_4$; but (see (20) $\hat{v}_1 = v_1$, $\hat{v}_2 = \dfrac{v_4}{2}$, $\hat{v}_3 = -v_3$ and $\hat{v}_4 = 2v_2$, respectively

$$(41)\qquad \exp\frac{xv_4}{2} = \varphi v_1 + 2\chi v_2 - \theta v_3 + \frac{1}{2}\psi v_4.$$

Now in virtue of (11) we ontain without difficulties

$$(42)\qquad \cos(xv_2) = \varphi v_1 - \theta v_3, \quad \sin(xv_2) = \psi v_2 - \chi v_4.$$

Also, using (34) and (35), it results respectively

$$(43)\qquad \cosh(xv_2) = \varphi v_1 + \theta v_3, \quad \sinh(xv_2) = \psi v_2 + \chi v_4,$$

$$(44)\qquad \cosh\frac{xv_4}{2} = \varphi v_1 - \theta v_3, \quad \sinh\frac{xv_4}{2} = 2\chi v_2 + \frac{1}{2}\psi v_4.$$

Here $q = \pm u$ and by utilising (42) we can immediately verify (27).

If we denote $v_1 = 1$, $v_2 = v$, $v_3 = v^2$ and $v_4 = v^3$ and make use of (40), (41) ... (44), we can obtain some interesting relations between the real Kriloff functions (38) and certain trigonometric and hyperbolic functions on the $\mathcal{P}$ -polynions algebra, namely

$$(45)\quad \begin{cases} \varphi(x) = \dfrac{1}{2}\,[\cos(xv) + \cosh(xv)] = \dfrac{1}{2}\left(\cos\dfrac{xv^3}{2} + \cosh\dfrac{xv^3}{2}\right), \\ \psi(x) = -\dfrac{v^3}{8}\,[\sin(xv) + \sinh(xv)] = -\dfrac{v}{4}\left(\cos\dfrac{xv^3}{2} + \sinh\dfrac{xv^3}{2}\right), \\ \theta(x) = \dfrac{v^2}{8}\,[\cos(xv) - \cosh(xv)] = -\dfrac{v^2}{8}\left(\cos\dfrac{xv^3}{2} - \cos\dfrac{xv^3}{2}\right), \\ \chi(x) = \dfrac{v}{8}\,[\sin(xv) - \sinh(xv)] = \dfrac{v^3}{16}\left(\sin\dfrac{xv^3}{2} - \sinh\dfrac{xv^3}{2}\right). \end{cases}$$

4.2. The fundamental solutions of (36_2) are Sobrero functions [4]

$$(46)\quad \begin{cases} \Phi(x) = \dfrac{1}{2}\,(2\cos x + x\sin x), & \Psi(x) = \dfrac{1}{2}\,(3\sin x - x\cos x), \\ \Theta(x) = \dfrac{1}{2}\,x\sin x, & \Gamma(x) = \dfrac{1}{2}\,(\sin x - x\cos x); \end{cases}$$

then $\exp(xv_2) = \Phi v_1 + \Psi v_2 + \Theta v_3 + \Gamma v_4$. In Sobrero's algebra, equation $p^2 + v_1 = 0$ hat the roots

$$(47)\qquad p = \pm\frac{1}{2}\,(3v_2 + v_4), \quad \text{then} \quad \hat{v} = \pm\frac{1}{2}\,(v_3 - v_1).$$

By means of (12) we obtain

$$(48)\quad \cos\left[\frac{x}{2}\,(v_3 - v_1)\right] = \Phi v_1 + \Theta v_3, \quad \sin\left[\frac{x}{2}\,(v_3 - v_1)\right] = -\frac{\Psi+\Gamma}{2}\,v_1 + \frac{\Psi-3\Gamma}{2}\,v_3.$$

Since $\hat{v}_2^0 = \hat{v}_1 = v_1$, $\hat{v}_2 = \dfrac{1}{2}\,(v_3 - v_1)$, $\hat{v}_3 = \hat{v}_2^2 = -v_3 = -2\hat{v}_2 - \hat{v}_1$, the minimal polynomial of $\hat{v}_2$ has the second degree $(\hat{v}_2^2 + 2\hat{v}_2 + \hat{v}_2^0 = 0)$. Then the ET-conjugate equation of (36_2) is

$$(49)\qquad \varphi'' + 2\varphi' + \varphi = 0,$$

with

$$(50)\qquad \lambda(x) = (1 + x)e^{-x}, \quad \mu(x) = xe^{-x}$$

as fundamental solutions. Therefore $\exp(xv_2) = \lambda\hat{v}_1 + \mu\hat{v}_2$, i.e. $\exp(x\hat{v}_2) = \left(\lambda - \dfrac{\mu}{2}\right)v_1 + \dfrac{\mu}{2}\,v_3$

and (see(11)

$$(51)\quad \begin{cases} \cos(xv_2) = Av_1 + Bv_3, \quad \sin(xv_2) = Cv_2 + Dv_4, \\ A(x) = \dfrac{1}{2}\,(2\cosh x - x\sinh x), \quad B(x) = -\dfrac{1}{2}\,x\sinh x, \\ C(x) = \dfrac{1}{2}\,(3\sinh x - x\cosh x), \quad D(x) = \dfrac{1}{2}\,(\sinh x - x\cosh x). \end{cases}$$

Eq. (36_2) coincides with its EH-conjugate; with $q = \pm u$ it results

$$(52)\qquad \cosh(xv_2) = \Phi v_1 + \Theta v_3, \qquad \sinh(xv_2) = \Psi v_1 + \Gamma v_4.$$

As a last application, let again be the relations (48) ; by developing the first terms according to (16) and taking into account that for $v_1 = u$ (unit of algebra) $\cos\left(\frac{x}{2}v_1\right) = v_1 \cos\frac{x}{2}$ and $\sin\left(\frac{x}{2}v_1\right) = v_1 \sin\frac{x}{2}$, we obtain two equations in $\cos\frac{xv_3}{2}$ and $\sin\frac{xv_3}{2}$ which give

$$(53)\qquad \begin{cases} \cos(xv_3) = Mv_1 + Nv_3, \quad \sin(xv_3) = Pv_1 + Qv_3, \\ M(x) = x\cos x - \sin x, \quad N(x) = x\cos x, \\ P(x) = x\sin x + \cos x, \quad Q(x) = x\sin x \end{cases}$$

(we have denoted $x' = \frac{x}{2}$ and afterwards renonced to the accent).

Finaly, because the ET-conjugate of v_3 is $\hat{v}_3 = pv_3 = \frac{1}{2}(v_4 - v_2)$, we may write $\exp\left(\frac{xv_4}{2} - \frac{xv_2}{2}\right) = \exp\frac{xv_4}{2}\exp\left(-\frac{xv_2}{2}\right)$ and by utilising (9) and (53) we obtain $\exp(xv_4)$.

Received the 30 V 1970

Polytechnic Institute, Jassy,
Departement of Theoretical Mechanics

REFERENCES

1. Braier A., *Exponential Functions on Algebras and Ordinary Linear Differential Equations.* Bul. Inst. polit. Iași, 1970, **XVI (XX)**, *1—2*, s. I, pp. 13—20.
2. Braier A., *Représentation symbolique des produits de fonctions.* Bul. Inst. polit. Iași, 1966, **XII(XVI)**, *3—4*, pp. 63—70.
3. Sobrero L., *Algebra delle funzioni ipercomplesse e sue applicazioni alla teoria matematica dell'elasticità.* R. Accad. d'Italia, Mem. cl. sc. fis., mat. e nat., 1934, **VI**, *1*, pp. 1—64.
4. Braier A., *Some new Aspects Concerning Kriloff and Sobrero Functions.* Bul. Inst. polit. Iași, 1971, **XVII (XXI)**, *1—2*, s. I (in print).

FUNCȚII TRIGONOMETRICE ȘI HIPERBOLICE PE ALGEBRE ȘI FORMULE DE TIP EULER

(Rezumat)

Se introduc funcții trigometrice (3) și hiperbolice (24) pe o algebră A_n, cu unitate u, pe corpul real R. Componentele lor într-o bază a algebrei verifică un sistem de ecuații diferențiale liniare, cu coeficienți constanți, determinați de constantele de structură ale algebrei și componentele elementului în baza considerată (v. (8)).

Pentru algebrele asociative, comutative și cu unitate sînt valabile formule de tip Euler ((9) și (27)), dacă ele conțin elemente $w^2 = 0$ sau, mai general, elemente $p^2 = -u$, în primul caz și elemente $q^2 = u$, în cel de al doilea. Se stabilesc condițiile (23), respectiv (32) în care componentele funcțiilor exponențială și trigonometrice, respectiv hiperbolice, în baza ciclică (17), se exprimă numai prin soluțiile fundamentale ale ecuației diferențiale (2).

Se exemplifică rezultatele pe cazul algebrei polinionilor $\mathcal{P}$ și al algebrei lui Sobrero.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C.Z. 512.9

ALGÈBRES RÉVERSIVES

PAR

I. ENESCU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 2—4 Juillet 1970

1. Dans [1] on introduit la notion d'anneau réversif, comme un anneau I ayant la propriété que, pour tout $x, y, a \in I$, il existe $a' \in I$ tel que

$$xay = ya'x. \tag{1}$$

En considérant une algèbre A sur un corps K, nous disons que A est réversive si l'anneau A est réversif.

Nous allons établir quelques propriétés spécifiques des algèbres réversives et, aussi, quelques propriétés de telles algèbres dans le cas du corps reél R et respectivement d'un corps algébriquement clos.

2. La notion d'algèbre réversive est avant tout illustrée par l'exemple d'une algèbre à division noncommutative. En effet, l'équation $xay = ya'x$ admet la solution unique $a' = y^{-1}xayx^{-1}$.

Moins banals sont les cas pour lesquels A contient des éléments qui n'ont pas des inverses. Dans cette ordre d'idées on constate que, désignant par Q l'algèbre des quaternions réels et par $H_s, H_{\lambda^2}, H_{\lambda^2-1}, H_{\lambda^2+1}$ les algèbres polynômiales générées par respectivement les polynômes réels $\prod_1^n (\lambda - \lambda_s)$, λ^2, $\lambda^2 - 1$ et $\lambda^2 + 1$, les produits tensoriels $Q \times H_s, Q \times H_{\lambda^2}, Q \times H_{\lambda^2-1}$ et $Q \times H_{\lambda^2+1}$ sont des algèbres réversives.

Parce que l'algèbre $Q \times H_{\lambda^2+1}$ est simple [2], on pose naturelement la question si toute algèbre simple est réversive.

La réponse est négative comme le démontre l'exemple de l'algèbre des matrices du type (n, n). En effet, en considérant la base e_{ij} avec le produit

$$e_{ij}\, e_{pq} = \begin{cases} e_{iq} & \text{si } j = p, \\ 0 & \text{si } j \neq p, \end{cases}$$

on voit que, en prenant $x = e_{11}$, $a = e_{12}$ et $y = e_{22}$, il n'est pas possible d'exister un élément $a' = \alpha_{11}e_{11} + \alpha_{12}e_{12} + \alpha_{21}e_{21} + \alpha_{22}e_{22}$ (α_{ij} appartenant à un corps quelqonque) ainsi que $e_{11}e_{12}e_{22} = e_{22}a'e_{11}$, en démontrant la.

Proposition 1. *L'algèbre complète de matrices n'est pas réversive.*

3. Soit maintenant A une algèbre noncommutative d'ordre fini sur un corps commutatif arbitraire K.

Supposons encore que A est la somme directe entre deux algèbres A_1, A_2 respectivement réversives

$$A = A_1 + A_2.$$

Nous allons chercher si A même est réversive.

Soit $x = x_1 + x_2$, $y = y_1 + y_2$, $a = a_1 + a_2$, $a' = a'_1 + a'_2$ des éléments de A, uniquement décomposés par la somme directe, donc $x, y, a, a' \in A$; $x_1, y_1, a_1, a'_1 \in A_1$; $x_2, y_2, a'_1, a'_2 \in A_2$. Nous déciderons l'existence de a' par la condition $xay = ya'x$.

Parce que A_1 et A_2 sont réversives, il en résulte qu'on peut déterminer un élément $a'_1 \in A_1$ et respectivement un élément $a'_2 \in A_2$, ainsi que $x_1a_1y_1 = y_1a'_1x_1$ et $x_2a_2y_2 = y_2a'_2x_2$ respectivement.

Pour notre cas, l'équation (1) a la forme :

$$x_1a_1y_1 + x_2a_2y_2 = y_1a'_1x_1 + y_2a'_2x_2 \tag{1'}$$

et, utilisant la structure de somme directe, il en résulte que

$$x_1a_1y_1 = y_1a'_1x_1, \qquad x_2a_2y_2 = y_2a'_2x_2. \tag{2}$$

Mais, parce que A_1 et A_2 sont réversives, il en résulte qu'ils existent $a'_1 \in A_1$ et $a'_2 \in A_2$ ainsi que les relations (2) soient vérifiées, ce qui attire que l'élément $a' = a'_1 + a'_2$ satisfait la relation (1'), en démontrant ainsi le

Théorème 1. *Une somme directe d'algèbres réversives est aussi une algèbre réversive.*

Parce que l'équation (1') se transforme en les relations (2), il en résulte aussi le

Corollaire. *Une somme directe d'algèbres, parmi lesquelles au moins une n'est pas réversive, n'est pas réversive.*

4. Les résultats établis permettent l'étude de la réversivité des algèbres semisimples d'ordre fini sur des corps particuliers de scalaires.

Dans les cas du corps réels, R, l'ordre n de tout algèbre semisimple noncommutative est $\geqslant 4$ [3]. Pour $n = 5$ parmi les deux types nonisomorphes [3] l'un seulement est réversif, à savoir celui qui a la structure $R + Q$.

Pour $n = 6$ parmi les quatres types nonisomorphes d'algèbres semisimples noncommutatives [3], seulement deux sont réversives, à savoir

ceux qui ont la structure $R \dotplus R \dotplus Q$ et respectivement $C \dotplus Q$ où C est l'algèbre des nombres complexes.

Le procédé peut être utilisé pour la détermination de tous les types nonisomorphes d'algèbres semisimples réversives d'un ordre donné à scalaires réels.

5. La situation est complétement différente dans le cas d'un corps algèbriquement clos, K.

Parce que, sur un tel corps les seules algèbres simples sont les algèbres complètes de matrices d'ordre n^2 [4], il suit que, au moins une composante de la décomposition d'une algèbre semisimple noncommutative en somme directe d'algèbres simples est l'algèbre complète de matrices. Alors, l'utilisation de la proposition 1 et du corollaire du théorème 1, démontre respectivement les

Théorème 2. *Sur un corps algébriquement clos n'existent pas des algèbres simples réversives*

et

Théorème 3. *Sur un corps algébriquement clos n'existent pas des lgèbres semisimples réversives.*

Institut Polytechnique, Jassy
Chaire de Mathématiques II

BIBLIOGRAPHIE

1. Menard J., *Sur deux classes d'anneaux non-commutatifs.* Canad. J. Math., 1969, *12* pp. 389–399.
2. Enescu I., *Sur une classe d'algèbres d'ordre* $8n$. Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV (XVIII)**, *1–2*, pp. 31–36.
3. Enescu I., *Asupra algebrelor semisimple necomutative de ordin finit.* Bul. Inst. polit. Iași, 1970, **XVI (XX)**, *3–4*, s. I, pp. 25–27.
4. Weyl H., *The Classical Groups.* Princeton, 1946.

ALGEBRE REVERSIVE

(Rezumat)

Se definește o algebră reversivă prin relația (1) și se stabilesc apoi unele proprietăți ale unei asemenea algebre pe corpul real și, respectiv, pe un corp algebric închis.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ, MECANICĂ TEORETICĂ, FIZICĂ

D. K. 517.51

DAS VERHALTEN KONVEXER FUNKTIONEN IN ENDLICH VIELEN PUNKTEN UND IM GANZEN

VON

K. P. HADELER

1. Sei f eine auf der reellen Achse definierte, stetige reelle Funktion. Dann sind drei Fälle denkbar: $1°$ f ist nicht nach unten beschränkt. $2°$ f ist nach unten beschränkt, aber das Infimum wird nicht angenommen. $3°$ f besitzt ein (endliches) Minimum. Wenn die Werte von f nur an endlich vielen Stellen bekannt sind, läßt sich nicht entscheiden, welcher der drei Fälle vorliegt. Fordert man zusätzlich die Konvexität von f, so genügt oft die Kenntnis endlich vieler Funktionswerte für eine solche Entscheidung, weiterhin lassen sich qualitative Aussagen gewinnen.

In dieser Note werden solche Aussagen für Funktionen auf dem R^1 untersucht. Einige spezielle Resultate ergeben sich für Funktionen auf dem R^2. Für höhere Dimensionen werden die Probleme recht unübersichtlich.

Die hier angeführten Aussagen sind ganz elementar. Die ersten Bemerkungen (etwa A 1 bis A 3) sind trivial und dienen nur zur Motivierung der folgenden. Einige der Ungleichungen, z.B. A 4, A 5, lassen sich auch numerisch zur Fehlerabschätzung verwenden.

2. Sei f eine konvexe Funktion auf dem R^n, $n \geqslant 1$. Die Punkte des R^n bezeichnen wir mit x, x_1, x_2, ..., zur Abkürzung setzen wir $f_j = f(x_j)$, $j = 1, 2, \ldots$. Sei

$$f^* = \inf_{x \in R^n} f(x).$$

Wenn f nicht nach unten beschränkt ist, sei $f^* = -\infty$. Sei

$$E_f = \{x \in R^n : f(x) = f^*\}.$$

Wenn $f^* = -\infty$ ist, ist $E_f = \emptyset$. Auch in anderen Fällen kann $E_f = \emptyset$ eintreten.

Vorerst beschränken wir uns auf den Fall $n = 1$. Wir setzen $\widetilde{R} = R^1 \cup \{-\infty\} \cup \{+\infty\}$ und $f(-\infty) = \lim_{x \to -\infty} f(x)$, $f(+\infty) = \lim_{x \to +\infty} f(x)$, wobei die Werte $\pm\infty$ zugelassen sind. Dann sei $\overline{E}_f = \{x \in \widetilde{R} : f(x) = f^*\}$. Damit ist $\overline{E}_f \neq \emptyset$ für jedes f.

Wir formulieren einige Aussagen, die sehr einfach zu beweisen sind.

A 1. *Sei* $x_1 \in R^1$. *Dann ist* $f^* \leqslant f_1$.

A 2. *Sei* $x_1 < x_2$, $f_1 < f_2$. *Dann gilt* $x \in \overline{E}_f \Rightarrow x < x_2$.

A 3. *Sei* $x_1 < x_2$, $f_1 = f_2$. *Dann gilt* $E_f \neq \emptyset$, $f_1 \neq f^* \Rightarrow E_f \subset [x_1, x_2]$.

A 4. *Sei* $x_1 < x_2 < x_3$, $f_1 > f_2$, $f_2 < f_3$. *Dann gilt*

$$E_f \neq \emptyset, \tag{1}$$

$$x \in E_f \Rightarrow x_1 < x < x_3, \tag{2}$$

$$-\infty < f_2 - \max\left[(f_1 - f_2)\frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1}, (f_3 - f_2)\frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_2}\right] \leqslant f^* \leqslant f_2. \tag{3}$$

B e w e i s. Offenbar gilt $\{x < x_1 \Rightarrow f(x) > f_1\}$ und $\{x > x_3 \Rightarrow f(x) > f_3\}$, also (1), (2). Aus der Konvexität folgt weiter, daß der Graph von f im Intervall (x_1, x_3) oberhalb des Streckenzuges PP_2Q liegt (siehe Abb. 1, $P_j = (x_j, f_j)$), damit folgt (3) nach elementarer Rechnung.

A 5. *Sei* $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$, $f_1 > f_2 > f_3$, $f_3 < f_4 < f_5$.

Dann gilt

$$E_f \neq \emptyset, \tag{4}$$

$$x \in E_f \Rightarrow x_1 + \frac{f_1 - f_3}{f_1 - f_2}(x_1 - x_2) \leqslant x \leqslant x_5 - \frac{f_5 - f_3}{f_5 - f_4}(x_5 - x_4), \tag{5}$$

$$-\infty < \min\left\{\frac{\begin{vmatrix} x_1 f_2 - x_2 f_1 & f_1 - f_2 \\ x_3 f_4 - x_4 f_3 & f_3 - f_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1 - x_2 & f_1 - f_2 \\ x_3 - x_4 & f_3 - f_4 \end{vmatrix}}, \frac{\begin{vmatrix} x_5 f_4 - x_4 f_5 & f_5 - f_4 \\ x_3 f_2 - x_2 f_3 & f_3 - f_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_5 - x_4 & f_5 - f_4 \\ x_3 - x_2 & f_3 - f_2 \end{vmatrix}}\right\} \leqslant f^*. \tag{6}$$

Die Schranke (6) *wird für ein spezielles* f *angenommen.*

B e w e i s. Die Behauptung (4) folgt schon aus A 4. Aus der Konvexität folgt, daß der Graph der Funktion f im Intervall (x_2, x_4) oberhalb des Streckenzuges $P_2PP_3QP_4$ verläuft. Damit folgt nach einiger Rechnung (6). Links von x_R und rechts von x_S ist $f(x) \geqslant f_3$, daraus folgt (5) (siehe Abb. 2, $P_j = (x_j, f_j)$, x_R ist die Abszisse von R, analog x_S).

Man überlegt sich leicht die entsprechenden Aussagen für den Fall, daß die Werte von f in vier verschiedenen Punkten vorgegeben sind.

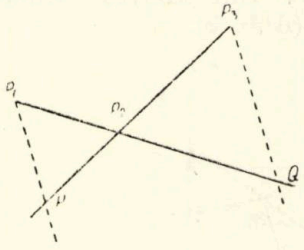


Abb. 1

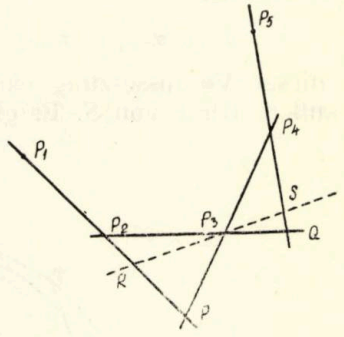


Abb. 2

A 6. *Die Werte der konvexen Funktion f seien in endlich vielen Punkten $x_1 < x_2 < \ldots < x_p$ vorgegeben. Ueber f sei sonst nichts bekannt. Aus dieser Information lasse sich der Schluß $-\infty < \alpha \leqslant f^*$ ziehen. Dann gibt es schon eine Teilmenge von höchstens fünf verschiedenen, aufeinanderfolgenden Punkten, die denselben Schluß zuläßt.*

B e w e i s. Sei $p > 5$. Sei $\tilde{f} = \min\limits_{1 \leqslant i \leqslant p} f_j$. 1° Es gebe genau ein $j = j_0$ mit $f_{j_0} = \tilde{f}$. Wenn $j_0 = 1$ oder $j_0 = p$ ist, erhält man keine untere Schranke. Wenn $j_0 = 2$ oder $j_0 = p - 1$ ist, ergibt sich aus f_1, f_2, f_3, f_4 bzw. $f_{p-3}, f_{p-2}, f_{p-1}, f_p$ die optimale Information. Wenn $j_0 = 1, 2, p - 1, p$ ist, so kann man aus den Werten zu den Indices $j_0 - 2$, $j_0 - 1$, j_0, $j_0 + 1$, $j_0 + 2$ eine Schranke nach A 6 berechnen, die sich durch Hinzunahme weiterer Indices nicht verbessern läßt. (Man betrachte wieder den Graphen von f, es gibt stets einen konvexen Polygonzug, der alle Bedingungen erfüllt.) 2° Es gebe genau zwei (benachbarte) Punkte x_{j_0}, x_{j_0+1} mit $f_{j_0} = f_{j_0+1} = \tilde{f}$. Wenn $j_0 = 1$ oder $j_0 = p - 1$ ist, reichen f_1, f_2, f_3 bzw. f_{p-2}, f_{p-1}, f_p aus. Wenn $j_0 \neq 1$, $p - 1$ ist, erhält man die optimale Schranke aus $j_0 - 1$, j_0, $j_0 + 1$, $j_0 + 2$. 3° Es gebe drei (benachbarte) Punkte x_j mit $f_j = \tilde{f}$. Dann ist $f = f^*$.

Wir wenden uns nun dem Fall $n = 2$ zu. Ein System S von $p \geqslant 5$ Punkten $x_1, \ldots, x_p$ des R^2 heiße konvexes System, wenn das Innere der konvexen Hülle $k(S)$ von S nichtleer ist und keinen der Punkte enthält. Wir können die x_j so numerieren, daß sie bei positivem Umlaufen des Randes von $k(S)$ in der Reihenfolge (Indices sind mod p zu nehmen)

$$\ldots, x_p = x_0, x_1, x_2, \ldots, x_{p-1}, x_p, x_{p+1} = x_1, \ldots \tag{7}$$

getroffen werden. Wir bezeichnen die Gerade durch x_j, x_{j+1} mit g_j und

den Schnittpunkt von g_j und g_{j+2} (sofern er existiert) mit y_{j+1}. Der Innenwinkel des Polygons $k(S)$ an der Ecke x_j heiße α_j (eventuell zu π ausgeartet).

Wir fordern

$$\alpha_j + \alpha_{j+1} > \pi, \qquad j = 1, \ldots, p \quad \text{(Indices mod } p\text{)}. \tag{8}$$

Unter dieser Voraussetzung existieren die y_j. Ihre konvexe Hülle $h(S)$ heiße äußere Hülle von S. Es gilt $S \subset h(S)$ (Abb. 3).

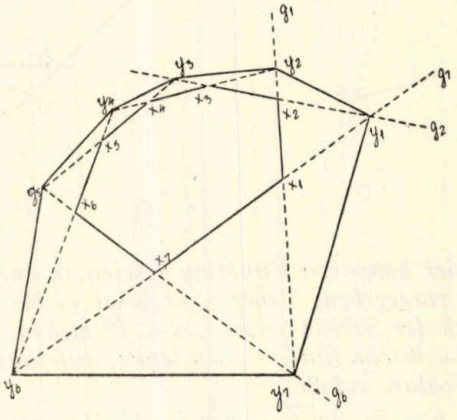


Abb. 3

Wir zeigen

A 7. *Das konvexe System* $S = \{x_1, \ldots, x_p\}$ *erfülle* (8). *Sei* f *eine konvexe Funktion auf dem* R^2 *mit* $f(x_j) = c$, $j = 1, \ldots, p$. *Dann gilt* $-\infty < f^* < c \Rightarrow E_f \subset h(S)$.

B e w e i s. Gilt $f(x) = c$ für einen inneren Punkt von $k(S)$, so ist $f(x) \equiv c$ in $k(S)$ und $f^* = c$. Ist also $f^* < c$, so ist $G = \{x : f(x) \leqslant c\}$ eine konvexe Menge mit inneren Punkten. $x_1, \ldots, x_p$ sind Randpunkte von G. Hieraus folgt: G liegt in der Vereinigung von $k(S)$ und den p Dreiecken mit den Ecken x_j, y_j, x_{j+1} (eventuell sind einige Dreiecke ausgeartet). Siehe Abb. 3: Hätte G mit dem von g_7, g_2, g_1 begrenzten Gebiet einen Punkt x gemein, so wäre x_2 ein innerer Punkt des Dreiecks x, x_3, x_1 und folglich kein Randpunkt von G. Also ist G beschränkt und f hat ein Minimum.

Als ein recht anschauliches Corollar entnimmt man

A 8. *Die konvexe Funktion* f *nehme in den Ecken eines regulären Fünfecks denselben Wert an. Dann besitzt sie ein Minimum.*

Der nächste Satz beruht auf einem ähnlichen Prinzip.

A 9. *Sei* $S = \{x_1, \ldots, x_{2p}\}$, $p \geqslant 3$, *ein konvexes System. Die Punkte* x_j *seien wie in* (7) *numeriert. Für die Innenwinkel des Polygons* $k(S)$ *gelte*

(9) $\alpha_{j-1} + \alpha_j + \alpha_{j+1} > 2\pi, \quad j = 1, 3, \ldots, 2p - 1$ (Indices mod $2p$).

Die konvexe Funktion f nehme an den Stellen x_j Werte mit alternierenden Vorzeichen an, $(-1)^j f(x_j) > 0$, $j = 1, \ldots, 2p$. Dann besitzt f ein Minimum. Ein konvexes Polygon, das die Menge E_f enthält, läßt sich explizit angeben.

B e w e i s. Die Menge $G_0 = \{x : f(x) \leqslant 0\}$ ist konvex. Auf dem Rande von $k(S)$ liegt zwischen x_j und x_{j+1} ein Punkt u mit $f(u) = 0$, also ein Randpunkt von G_0. Sei z_j derjenige Punkt dieser Art, der dem $x_k (k = j, j + 1)$ mit geradem Index am nächsten liegt. Das System $T = \{z_1, \ldots, z_{2p}\}$ erfüllt i.a. nicht die Voraussetzung (8). Die Gerade durch z_j und z_{j+1} heiße h_j. Für ungerades j schneiden sich h_j und h_{j+2} in einem Punkte u_{j+1}, und das Dreieck $z_{j+1}, u_{j+1}, z_{j+2}$ ist positiv orientiert. Abb. 4 zeigt dies für $j = 1$.

Sei β_j der Innenwinkel von $k(T)$ bei z_j. Man kann in dieser Zwischenbetrachtung z_1 gegen x_1 und z_4 gegen x_5 streben lassen, da andernfalls die Winkel β_2 und β_3 höchstens größer sind. Seien α'_k, β'_k die in Abb. 4 bezeichneten Winkel. Da die Winkelsumme im m-Eck gleich $(m - 2)\pi$ ist, glit

$$\alpha'_1 + \alpha'_5 = 3\pi - (\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) < 3\pi - 2\pi = \pi,$$

$$\beta_2 + \beta_3 = 2\pi - (\beta'_1 + \beta'_4) > 2\pi - (\alpha'_1 + \alpha'_5) > \pi.$$

Wie beim Beweis von A 7 zeigt man, daß G_0 in der mengentheoretischen Vereinigung G_1 von $k(S)$ und den p Dreiecken $z_{j+1}, u_{j+1}, z_{j+2}$ liegt $(j = 1, 3, \ldots, 2p - 1)$. Vgl. Abb. 5: Auf den verstärkt gezeichneten Randteilen von $k(S)$ ist f nach Konstruktion der z_j positiv. Also ist G_0 beschränkt, f hat ein Minimum.

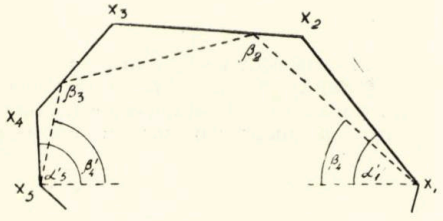


Abb. 4

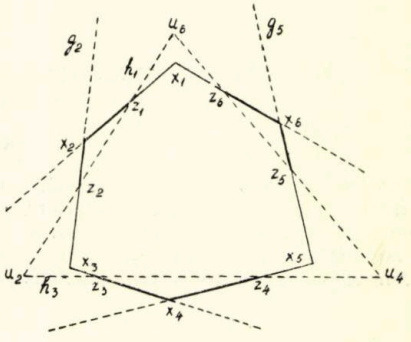


Abb. 5

Die z_j sind nicht explizit bekannt, die Vereinigung aller möglichen G_1 (bei beliebiger Wahl der z_j zwischen x_j und x_{j+1}) enthält E_f. Eine Obermenge dieser Vereinigung in Form eines Konvexen Polygons erhält man

in folgender Weise: Sei g_j die Gerade durch x_j und x_{j+1}, $j = 1, \ldots, 2p$. Für $j = 1, 3, \ldots, 2p - 1$ existiert wegen Voraussetzung (9) der Schnittpunkt von g_j und g_{j+3}. Die konvexe Hülle der p Punkte v_j enthält alle Bereiche G_1 und daher E_f (siehe Abb. 5).

Schließlich führen diese Ueberlegungen zu dem anschaulichen Ergebnis

A 10. *Die konvexe Funktion f nehme in den Ecken eines regulären Sechsecks Werte mit alternierenden Vorzeichen (Null ausgeschlossen) an. Dann besitzt f ein Minimum.*

B e w e i s. Man verschiebe die drei Ecken, in denen f positive Werte annimmt, um ein kleines Stück $\varepsilon > 0$ zum Mittelpunkt des Sechsecks hin. Man kann ε so klein wählen, daß f in diesen Ecken des neuen Sechsecks auch positive Werte annimmt, wogegen die Werte in den anderen drei Ecken unverändert bleiben. Das neue Sechseck erfüllt die Voraussetzung von A 9 bei geeigneter Numerierung der Ecken.

Es scheint schwierig, mit den hier benutzten elementaren Methoden entsprechende Resultate für beliebige Raumdimension n zu gewinnen. Man kann etwa nach der Zahl $q = q(n)$ mit der folgenden Eigenschaft fragen: Es gibt eine Menge M_q von q Punkten im R^n, so daß jede konvexe Funktion auf dem R^n, die auf M_q konstant ist, ein Minimum besitzt, und es gibt keine Menge dieser Art mit weniger als q Punkten. Offenbar ist $q(1) = 2$, $q(2) = 5$. Der Verfasser wurde von H. H a d w i g e r (Bern) darauf aufmerksam gemacht, daß $q(3) \leqslant 8$ (und allgemeiner $q(n) \leqslant 2n + 2$) gilt. Eine entsprechende Konfiguration besteht aus den Ecken eines regulären Tetraeders (bzw. eines Simplex) und den Schwerpunkten seiner Seitenflächen.

Eingegangen am 18. IX 1968

Universität Hamburg,
Institut für Angewandte Mathematik,
Bundesrepublik Deutschland

COMPORTAREA FUNCȚIILOR CONVEXE ÎNTR-UN NUMĂR FINIT DE PUNCTE ȘI ÎN MARE

(Rezumat)

Pentru o funcție f continuă reală, definită pe axa reală, sînt posibile următoarele trei cazuri: 1° f nu este mărginită inferior; 2° f este mărginită inferior, însă nu ia valoarea infimului; 3° f posedă un minim (finit). Autorul studiază atare aspecte calitative pentru funcții convexe atît în R^1, cît și în unele cazuri și în R^2. Pentru un număr mai mare de dimensiuni problemele devin cu totul imprevizibile.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICA. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

УДК 517.925

О НЕКОТОРЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ (I)

И. Т. КИГУРАДЗЕ

0. *Введение*

В настоящей статье исследуются задачи существования решения $u_1(t)$, $u_2(t)$ системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{du_k}{dt} = f_k(t, u_1, u_2), \quad (k = 1, 2) \tag{1}$$

определенного в промежутке $a < t < b$ и удовлетворяющего одному из следующих двух краевых условий

$$\Phi_1[u_1(a), u_2(a)] = 0, \quad \Phi_2[u_1(b), u_2(b)] = 0; \tag{2}$$

$$u_2(a) = \varphi[u_1(a)], \quad \sup_{a<t<b} |u_1(t)| < +\infty. \tag{3}$$

Аналогичные задачи для одного дифференциального уравнения второго порядка исследовались многими авторами (см. напр. [2], [4] и указанную там литературу). Задача вида (1) ... (3) изучалась К. Кордунеану в работе [3].

1. *Некоторые определения и вспомогательные приложения*

Во всей статье приняты следующие определения:

Определение 1.1. Пусть $-\infty < t_1 < t_2 < +\infty$, m — произвольное натуральное число, а $f(t, x_1, \ldots, x_m)$ — некоторая функция, определенная в области $t_1 \leqslant t \leqslant t_2$, $-\infty < x_k < +\infty$ $(k = 1, 2, \ldots, m)$. Скажем, что $f(t, x_1, \ldots, x_m)$ принадлежит множеству $K_t(t_1, t_2)$, $f(t, x_1, \ldots, x_m) \in K_t(t_1, t_2)$, если при любом $\rho \in (0, +\infty)$ она удовлетворяет условиям Каратеодори в области $t_1 \leqslant t \leqslant t_2$, $-\rho \leqslant x_k \leqslant \rho$ $(k = 1, 2, \ldots, m)$, т.е. $f(t, x_1, \ldots, x_m)$ измерима по t при любых $x_k \in [-\rho, \rho]$ $(k = 1, 2, \ldots, m)$; непрерывна по $x_1, \ldots, x_m$ в области $-\rho \leqslant x_k \leqslant \rho (k = 1, 2, \ldots, m)$ при почти всех $t \in [t_1, t_2]$ и найдется такая функция $f(t; \rho) \in L(t_1, t_2)$, что $|f(t, x_1, \ldots, x_m)| \leqslant f(t, \rho)$

при $t_1 \leqslant t \leqslant t_2$, $-\rho \leqslant x_k \leqslant \rho$, $(k = 1, 2, \ldots, m)$.

Определение 1. 2. Пусть $0 < \tau < +\infty$, $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$. Скажем, что пара функций $\omega(t, y)$, $\omega_1(t, y)$ принадлежит множеству $B_1(\tau\,; t_1, t_2, t_3)$

$$\{\omega(t, y)\,;\ \omega_1(t, y)\} \in B_1(\tau\,; t_1, t_2, t_3), \tag{1.1}$$

если $\omega(t, y)$ и $\omega_1(t, y)$ определены и неотрицательны в области $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$ и найдется такое положительное число ρ, что каковы бы ни были функции $u_1(t)$ и $u_2(t)$, абсолютно непрерывные в промежутке $[t_1, t_3]$ и удовлетворяющие условиям

$$u_1'(t)\operatorname{sign} u_2(t) \geqslant \omega(t, |u_2(t)|), \quad u_2'(t)\operatorname{sign} u_2(t) \geqslant -\omega_1(t, |u_2(t)|)$$
$$\text{при } t_1 \leqslant t \leqslant t_3\,; \quad \max_{t_1 \leqslant t,\, \tau \leqslant t_3} |u_1(t) - u_1(\tau)| \leqslant \tau, \tag{1.2}$$

будем иметь

$$|u_2(t)| \leqslant \rho \quad \text{при} \quad t_1 \leqslant t \leqslant t_2. \tag{1.3}$$

Определение 1.3. Пусть $0 < \tau < +\infty$; $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$. Скажем, что пара функций $\omega(t, y)$, $\omega_1(t, y)$ принадлежит множеству $B_2(\tau\,; t_1, t_2, t_3)$,

$$\{\omega(t, y)\,;\ \omega_2(t, y)\} \in B_2(\tau\,; t_1, t_2, t_3), \tag{1.4}$$

если $\omega(t, y)$ и $\omega_1(t, y)$ определны и неотрицательны в области $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$ и найдется такое положительное число ρ, что каковы бы ни были функции $u_1(t)$ и $u_2(t)$, абсолютно непрерывные в промежутке $[t_1, t_3]$ и удовлетворящие условиям

$$u_1'(t)\operatorname{sign} u_2(t) \geqslant \omega(t, |u_2(t)|), \quad u_2'(t)\operatorname{sign} u_2(t) \leqslant \omega_2(t, |u_2(t)|)$$
$$\text{при } t_1 \leqslant t \leqslant t_3\,; \quad \max_{t_1 \leqslant t,\, \tau \leqslant t_3} |u_1(t) - u_1(\tau)| \leqslant \tau,$$

будем иметь

$$|u_2(t)| \leqslant \rho \quad \text{цри} \quad t_2 \leqslant t \leqslant t_3.$$

Лемма 1. 1. *Если* $0 < \tau < +\infty$; $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$; *функции* $\omega(t, y)$ *и* $\omega_1(t, y)$ *определены и неотрицательны в области* $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$; $\omega(t, y)$ *не убывает по* y, $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$, $\omega_1(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$ *и найдется такое положительное число* ρ_0, *что верхнее решение* $\rho(t)$ *задачи*

$$\frac{d\rho}{dt} = -\omega_1(t, \rho), \quad \rho(t_3) = \rho_0 \tag{1.5}$$

определено и ограничено в промежутке $[t_1, t_3]$ *и*

$$\int_{t_2}^{t_3} \omega(t,\ \rho(t))\,\mathrm{d}t > \tau, \tag{1.6}$$

то соблюдается условие (1.1).

Доказательство. Пусть $u_1(t)$ и $u_2(t)$ — произвольные функции, абсолютно непрерывные в промежутке $[t_1, t_3]$ и удовлетворяющие условиям (1.2). Покажем, прежде всего, что

$$|u_2(t_0)| \leqslant \rho(t_0) \quad \text{для некоторого } t_0 \in [t_2, t_3]. \tag{1.7}$$

В самом деле, если допустим противное, что $|u_2(t)| > \rho(t)$ при $t_2 \leqslant t \leqslant t_3$, то, согласно (1.2), найдем

$$\tau \geqslant |u_1(t_3) - u_1(t_2)| = \int_{t_2}^{t_3} |u_1'(t)|\,\mathrm{d}t \geqslant \int_{t_2}^{t_3} \omega(t,\ \rho(t))\,\mathrm{d}t,$$

что противоречит неравенству (1.6).

Из (1.2) имеем

$$\frac{\mathrm{d}|u_2(t)|}{\mathrm{d}t} \geqslant -\,\omega_1(t, |u_2(t)|), \quad \text{при} \quad t_1 < t < t_3. \tag{1.8}$$

Поскольку $\rho(t)$ является верхним решением задачи (1.5), то согласно доказанной в заметке [5] лемме сравнения, из (1.7) и (1.8) следует, что $|u_2(t)| \leqslant \rho(t)$ при $t_1 \leqslant t \leqslant t_2$.

Следовательно, для $\rho = \max\limits_{t_1 \leqslant t \leqslant t_2} \rho(t)$ соблюдается неравенство (1.3). Лемма доказана.

Следствие 1. *Если* $0 < \tau < +\infty$; $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$; *функции* $\omega(t, y)$ *и* $\omega_1(t, y)$ *определены и неотрицательны в области* $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$; $\omega(t, y)$ *не убывает по* y, $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$; $\omega_1(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$;

$$\lim_{y \to +\infty} \int_{t_2}^{t_3} \omega(t, y)\,\mathrm{d}t > \tau \tag{1.9}$$

и при любом $\rho_0 \in (0, +\infty)$ *верхнее решение* $\rho(t)$ *задачи* (1.5) *определено и ограничено в промежутке* $[t_1, t_3]$, *то соблюдается условие* (1.1).

Доказательство. В самом деле, согласно (1.9) найдется такое положительное число ρ_0, что

$$\int_{t_2}^{t_3} \omega(t,\ \rho_0)\,\mathrm{d}t < \tau. \tag{1.10}$$

Отсюда, поскольку для верхнего решения $\rho(t)$ задачи (1.5) имеем $\rho(t) \geqslant \rho_0$ при $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, то ясно, что соблюдается неравенство (1.6).

Следствие 2. *Пусть* $-\infty < t_1 < t^* < +\infty$;

$$\omega(t, y) = \psi(t) y^{\lambda}, \quad 0 < \lambda < +\infty, \quad \psi(t) \geqslant 0, \quad \psi(t) \in L(t_1, t^*); \tag{1.11}$$

$$\omega_1(t, y) = \psi_0(t) y^{\lambda_0}, \quad 1 < \lambda_0 < +\infty, \quad \psi_0(t) > 0, \quad \psi_0(t) \in L(t_1, t^*) \tag{1.12}$$

и

$$\int_{t_1}^{t^*} \psi(t) \left[\int_{t_1}^{t} \psi_0(\tau) \mathrm{d}\tau \right]^{\frac{\lambda}{1-\lambda_0}} \mathrm{d}t = +\infty. \tag{1.13}$$

Тогда для любого $\tau \in (0, +\infty)$ *найдутся такие числа* $t_2 \in (t_1, t^*)$ *и* $t_3 \in (t_2, t^*)$, *что соблюдается условие* (1.1).

Доказательство. В силу (1.11), (1.12) и (1.13) для любого $\tau \in (0, +\infty)$ найдутся такие числа $\varepsilon \in (0, +\infty)$, $t_2 \in (t_1, t^*)$ и $t_3 \in (t_2, t^*)$, что

$$\rho(t) = \left[\varepsilon + (\lambda_0 - 1) \int_{t_1}^{t} \psi_0(\tau) \mathrm{d}\tau \right]^{\frac{1}{1-\lambda_0}} - 1 > 0 \text{ при } t_1 \leqslant t \leqslant t_3, \tag{1.14}$$

и соблюдается неравенство (1.6). С другой стороны, из (1.12) и (1.14) ясно, что $\rho(t)$ является верхним решением задачи (1.5) при

$$\rho_0 = \left[\varepsilon + (\lambda_0 - 1) \int_{t_1}^{t_3} \psi_0(\tau) \mathrm{d}\tau \right]^{\frac{1}{1-\lambda_0}} - 1.$$

Лемма 1.2. *Пусть* $0 < \tau < +\infty$, $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$; *функция* $\omega(t, y)$ *определена и неотрицательна в области* $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$ *и не убывает по* y; $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$ *и соблюдается неравенство* (1.9). *Если, кроме того*

$$\omega_1(t, y) = \sum_{k=1}^{m} \psi_k(t) [\omega(t, y)]^{\frac{1}{q_k}} \omega_0(y), \tag{1.15}$$

где

$$\psi_k(t) \geqslant 0, \quad \psi_k(t) \in L^{p_k}(t_1, t_3), \quad \frac{1}{p_k} + \frac{1}{q_k} = 1, \quad 1 \leqslant q_k \leqslant +\infty, \tag{1.16}$$

$$(k = 1, 2, \ldots, m);$$

$$\omega(t) > 0 \text{ непрерывна при } 0 \leqslant t < +\infty \text{ и } \int_0^{+\infty} \frac{\mathrm{d}t}{\omega_0(t)} = +\infty, \tag{1.17}$$

то соблюдается условие (1.1).

Доказательство. В силу (1.9), (1.16) и (1.17) найдутся такие положительные числа ρ_0 и ρ, что соблюдается неравенство (1.10) и

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{dt}{\omega_0(t)} = \sum_{k=1}^{m} \tau^{\frac{1}{q_k}} N_k, \tag{1.18}$$

где

$$N_k = \begin{cases} \left[\int_{t_1}^{t_3} \psi_k^{p_k}(t)\,dt \right]^{\frac{1}{p_k}}, & \text{если } 1 \leqslant p_k < +\infty \\ \max\limits_{t_1 \leqslant t \leqslant t_3} \psi_k(t), & \text{если } p_k = +\infty. \end{cases} \tag{1.19}$$

Пусть $u_1(t)$ и $u_2(t)$ — некоторые функции, абсолютно непрерывные в промежутке $[t_1, t_3]$ и удовлетворяющие условиям (1.2). Наша задача — показать, что справедлива оценка (1.3). Покажем сперва, что

$$|u_2(t_0)| \leqslant \rho_0 \quad \text{для некоторого} \quad t_0 \in [t_2, t_3]. \tag{1.20}$$

В самом деле, если допустим противное, что $|u_2(t)| > \rho_0$ при $t_2 \leqslant t \leqslant t_3$, то, согласно (1.2), найдем

$$\tau \geqslant |u_1(t_3) - u_1(t_2)| \geqslant \int_{t_2}^{t_3} |u_1'(t)|\,dt \geqslant \int_{t_2}^{t_3} \omega(t, \rho_0)\,dt,$$

что противоречит неравенству (1.10).

Предположим теперь, что нарушается условие (1.3). Тогда, согласно (1.20), найдутся такие числа $\underline{t} \in (t_1, t_0)$ и $\bar{t} \in (\underline{t}, t_0]$, что

$$|u_2(\bar{t})| = \rho_0, \quad |u_2(\underline{t})| > \rho, \quad u_2(t) \neq 0 \text{ при } \underline{t} \leqslant t \leqslant \bar{t}. \tag{1.21}$$

В силу (1.15) и (1.21) из (1.2) следует, что

$$\int_{\underline{t}}^{\bar{t}} \omega(t, |u_2(t)|)\,dt \leqslant |u_1(\underline{t}) - u_1(\bar{t})| \leqslant \tau \tag{1.22}$$

и

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{dt}{\omega_0(t)} < \int_{\rho_0}^{|u_2(\underline{t})|} \frac{dt}{\omega_0(t)} \leqslant \sum_{k=1}^{m} \int_{\underline{t}}^{\bar{t}} \psi_k(t) \left[\omega(t, |u_2(t)|)\right]^{\frac{1}{q_k}} dt. \tag{1.23}$$

Применяя неравенство Гельдера, согласно (1.19) и (1.22), найдем

$$\int_{\underline{t}}^{\bar{t}} \psi_k(t)\,[\omega(t, |u_2(t)|)]^{\frac{1}{q_k}}\,\mathrm{d}t \leqslant N_k \tau^{\frac{1}{q_k}}.$$

В силу последнего неравенства, из (1.23) следует

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{\mathrm{d}t}{\omega_0(t)} \leqslant \sum_{k=1}^{m} N_k \tau^{\frac{1}{q_k}},$$

что противоречит равенству (1.18). Полученное противоречие доказывает лемму.

Из доказанной леммы непосредственно вытекает такое

Следствие. Если $-\infty < t_1 < t_2 < +\infty$;

$$\omega(t, y) = \psi(t) y^{\lambda}, \quad \omega_1(t, y) = (1 + y) \sum_{k=1}^{m} \psi_k(t) y^{\lambda_k},$$

где

$$(1.24) \quad \begin{cases} \psi(t) > 0, \quad \psi(t) \in L(t_1, t_3), \quad \psi_k(t)\,[\psi(t)]^{-\frac{\lambda_k}{\lambda}} \in L^{p_k}(t_1, t_3), \\ 0 < \lambda < +\infty, \; 0 \leqslant \lambda_k \leqslant \lambda, \quad p_k = \dfrac{\lambda}{\lambda - \lambda_k}, \quad (k = 1, 2, \ldots, m)^{1}), \end{cases}$$

то при любых $t_2 \in (t_1, t_3)$ и $\tau \in (0, +\infty)$ соблюдается условие (1.1).

Совершенно аналогично леммам 1.1 и 1.2 и их следствиям доказываются следующие предложения:

Лемма 1.1′. *Если* $0 < \tau < +\infty$, $-\infty < t_1 < t_2 < t_3 < +\infty$; *функции* $\omega(t, y)$ *и* $\omega_1(t, y)$ *определены и неотрицательны в области* $t_1 < t < t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$; $\omega(t, y)$ *не убывает по* y, $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$, $\omega_1(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$ *и найдется такое положительное число* ρ_0, *что верхнее решение* $\rho(t)$ *задачи*

$$(1.25) \qquad \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \omega_2(t, \rho), \quad \rho(t_1) = \rho_0$$

определено и ограничено в промежутке $[t_1, t_3]$ *и* $\int_{t_1}^{t_3} \omega(t, \rho(t))\,\mathrm{d}t > \tau$, *то соблюдается условие* (1.4).

---

[1]) Предполагается, что если $\lambda = \lambda_k$, то $p_k = +\infty$.

Следствие 1. Если $0<\tau<+\infty$; $-\infty<t_1<t_2<t_3<+\infty$; функции $\omega(t, y)$ и $\omega_1(t, y)$ определены и неотрицательны в области $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y \leqslant +\infty$; $\omega(t, y)$ не убывает по y; $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$;

$$\lim_{y\to+\infty} \int_{t_1}^{t_3} \omega(t, y)\,\mathrm{d}t > \tau \tag{1.26}$$

и при любом $\rho_0 \in (0, +\infty)$ верхнее решение $\rho(t)$ задачи (1.25) определено и ограничено в промежутке $[t_1, t_3]$, то соблюдается условие (1.4).

Следствие 2. Пусть $-\infty < t_* < t_3 < +\infty$,

$$\omega(t, y) = \psi(t)y^{\lambda}, \quad 0<\lambda<+\infty, \quad \psi(t) \geqslant 0, \quad \psi(t) \in L(t_*, t_3);$$

$$\omega_2(t, y) = \psi_0(t)y^{\lambda_0}, \quad 1<\lambda_0<+\infty, \quad \psi_0(t) > 0, \quad \psi_0(t) \in L(t_*, t_3)$$

и

$$\int_{t_*}^{t_3} \psi(t) \left| \int_{t}^{t_3} \psi_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau \right|^{\frac{\lambda}{1-\lambda_0}} \mathrm{d}t = +\infty.$$

Тогда для любого $\tau \in (0, +\infty)$ найдутся такие числа $t_2 \in (t_*, t_3)$ и $t_1 \in (t_*, t_2)$, что соблюдается условие (1.4).

Лемма 1.2′. *Пусть* $0<\tau<+\infty$; $-\infty<t_1<t_2<t_3<+\infty$; *функция* $\omega(t, y)$ *определена и неотрицательна в области* $t_1 \leqslant t \leqslant t_3$, $0 \leqslant y < +\infty$ *и не убывает по* y; $\omega(t, |y|) \in K_t(t_1, t_3)$ *и соблюдается неравенство* (1.26). *Если, кроме того,*

$$\omega_2(t, y) = \omega_0(y) \sum_{k=1}^{m} \psi_k(t)\,[\omega(t, y)]^{\frac{1}{q_k}},$$

где q_k, $\psi_k(t)$ $(k = 1, 2, \ldots, m)$ *и* $\omega_0(t)$ *удовлетворяют условиям* (1.16) *и* (1.17), *то соблюдается условие* (1.4).

Лемма 1.3. *Пусть* $-\infty < a < b \leqslant +\infty$;

$$f_k(t, x, y) \in K_t(a, t^*) \quad (k = 1, 2) \text{ при любом } t^* \in (a, b); \tag{1.27}$$

$$a < b_k < b_{k+1} < b \quad (k = 1, 2, \ldots); \quad \lim_{k\to\infty} b_k = b, \tag{1.28}$$

а $\{u_{1k}(t), u_{2k}(t)\}$ — *некоторая последовательность решений системы* (1), *определенных, соответственно, в промежутках* $[a, b_k]$ $(k = 1, 2, \ldots)$. *Если, кроме того, для любого* $t^* \in (a, b)$ *найдется такое не зависящее от* k *число* $M(t^*)$, *что*

$$|u_{1k}(t)| + |u_{2k}(t)| \leqslant M(t^*) \text{ при } t \in [a, b_k] \cap [a, t^*] \quad (k = 1, 2, \ldots), \tag{1.29}$$

то из $\{u_{1k}(t), u_{2k}(t)\}$ *можно выделить подпоследовательность равномерно сходящуюся на каждом сегменте* $[a, t^*] \subset [a, b)$ *к некоторому определенному в промежутке* $[a, b)$ *решению* $u_1(t)$, $u_2(t)$ *системы* (1).

Доказательство. Согласно (1.27) и (1.28) для любого фиксированного i найдется такая функция $\chi_i(t) \in L(a, b_i)$, что

$$\sum_{j=1}^{2} |f_j(t, x, y)| \leqslant \chi_i(t) \text{ при } a \leqslant t \leqslant b_i, \quad |x| + |y| \leqslant M(b_i). \tag{1.30}$$

В силу (1.28), (1.29) и (1.30), из равенств

$$u_{jk}(t) = u_{jk}(a) + \int_a^t f_j(\tau, u_{1k}(\tau), u_{2k}(\tau))\mathrm{d}\tau \text{ при } a \leqslant t \leqslant b_i, \tag{1.31}$$

$$(j = 1, 2;\ k = i, i+1, \ldots)$$

найдем

$$\sum_{j=1} |u_{jk}(t_2) - u_{jk}(t_1)| \leqslant \left| \int_{t_1}^{t_2} \chi_i(\tau)\mathrm{d}\tau \right| \text{ при любых } t_1, t_2 \in [a, b_i], \quad (k = i, i+1, \ldots).$$

Следовательно, $\{u_{1k}(t), u_{2k}(t)\}$ является последовательностью функций равномерно ограниченных и равностепенно непрерывных на каждом сегменте $[a, b_i]$ $i = 1, 2, \ldots)$. Согласно лемме Арцелла-Асколи из $\{u_{1k}(t), u_{2k}(t)\}$ можно выделить подпоследовательность $\{u_{1k_1}(t), u_{2k_1}(t)\}$ равномерно сходящуюся на сегменте $[a, b_1]$. Со своей стороны, из $\{u_{1k_1}(t), u_{2k_1}(t)\}$ можно выделить подпоследовательность $\{u_{1k_2}(t), u_{2k_2}(t)\}$ равномерно сходящуюся на сегменте $[a, b_2]$ и т. д. Продолжая таким образом, мы получим систему последовательностей $\{u_{1k_i}(t), u_{2k_i}(t)\}$ $(i = 1, 2, \ldots)$, равномерно сходящихся, соответственно, в промежутках $[a, b_i]$$(i = 1, 2, \ldots)$ таких, что

$$\{u_{1k_i}(t), u_{2k_i}(t)\} \supset \{u_{1k_{i+1}}(t), u_{2k_{i+1}}(t)\}, \quad (i = 1, 2, \ldots). \tag{1.32}$$

В силу (1.28) и (1.32), легко заключим, что последовательность $\{u_{1k_k}(t), u_{2k_k}(t)\}$ равномерно сходится на каждом сегменте $[a, t^*] \subset [a, b)$. Положим $\lim_{k \to \infty} u_{jk_k}(t) = u_j(t)$, $(j = 1, 2)$. Тогда из (1.31) найдем

$$u_j(t) = u_j(a) + \int_a^t f_j(\tau, u_1(\tau), u_2(\tau))\mathrm{d}\tau \text{ при } a \leqslant t \leqslant b_i, \quad (j = 1, 2;\ i = 1, 2, \ldots).$$

Отсюда, согласно (1.28), ясно, что $u_1(t)$, $u_2(t)$ является решением системы (1), определенным в промежутке $[a, b)$. Лемма доказана.

Поступила в 21 XI 1968

Тбилисский государственный университет, Тбилиси, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Канторович Л. В., Акилов Г. П., *Функциональный анализ в нормированных пространствах*. М., 1959.
2. Клоков Ю. А., *Краевые задачи с условием на бесконечности для уравнений математической физики*. Рига, 1963.
3. Corduneanu C., Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI** (**XV**), *3—4*, pp. 28—34.
4. Epheser H., Math. Zs., 1955, **61**, *4*, S. 435—454.
5. Кигурадзе И. Т., Сообщения АН Груз. ССР, 1965, **39**, *3*, стр. 513—518.

ASUPRA UNOR PROBLEME LA LIMITĂ NELINIARE (I)

(Rezumat)

Se studiază problema existenței soluțiilor sistemului de ecuații diferențiale ordinare (1) finite în intervalul $a < t < b$ și satisfăcînd una din condițiile la limită (2) sau (3).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D, Ç. 517.942.932

CONSTRUCTION OF DIFFERENTIAL EQUATIONS WITH COEXISTING PERIODIC SOLUTIONS

BY

F. NEUMAN

1. In this paper we shall construct all functions $q(t)$ such that there coexist two linearly independent periodic or half-periodic [1] solutions with period π of the differential equation

$$\left(\frac{d^2y}{dt^2} =\right) \quad y'' = [\lambda + q(t)]y, \quad t \in (-\infty, \infty)$$

for a) at least one value (Sec. **1**), b) at least two values (Sec. **2**) of parameter λ. Some remarks on the case of more than two values of parameter λ for which there coexist periodic or half-periodic solutions of the differential equation will be given in Sec. **3**.

Results which will be obtained can be adapted to differential equations of the form $y'' = \lambda q(t)y$, as it was shown in [5].

An extensive study of differential equations with coexisting periodic or half-periodic solutions can be found in W. M a g n u s' and S. W i n k l e r's book [3].

Let C_I^n ($n \geqslant 0$, integer) denote the set of all functions on the interval I with continuous derivatives up to and including the order n on I ($n = 0$ means continuity). Briefly $C^n_{(-\infty,\ \infty)} \overset{\text{def.}}{=\!=} C^n$.

Let us consider a differential equation

$$\text{(p)} \qquad y'' = p(t)y, \quad p(t) \in C_I^0.$$

Let a 1st phase $\alpha(t)$ of the differential equation be defined [1, p. 33] as a continuous function on I satisfying the relation $\operatorname{tg}\alpha(t) = \dfrac{y_1(t)}{y_2(t)}$ for $t \in I$

---

[1] A function $y(t)$ is half-periodic with period d ($d > 0$, const.) if $y(t + d) = -y(t)$ for all t

for which $y_2(t) \neq 0$, where y_1 and y_2 are independent solutions of (p). Then $\alpha(t) \in C_I^3$ and $\alpha'(t) \neq 0$ on I. For every phase $\alpha(t)$ of (p) it holds

$$-\{\alpha, t\} - \alpha'^2(t) = p(t) \qquad \text{on } I, \tag{1}$$

where $\{\alpha, t\} = \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha'''}{\alpha'}\right) - \frac{3}{4}\left(\frac{\alpha''}{\alpha'}\right)^2$. The general solution of (p) is then

$$k_1 \frac{\sin[\alpha(t) + k_2]}{\sqrt{|\alpha'(t)|}}, \tag{2}$$

where k_1 and k_2 are arbitrary constants.

If we want to express that $p(t)$ is determined by $\alpha(t)$ according to (1), we shall write $p_\alpha(t)$ or p_α instead of $p(t)$.

For arbitrary functions α and β ($\alpha' \neq 0$, $\beta' \neq 0$, $\alpha \in C_I^3$, $\beta \in C_I^3$) and their superposition $\alpha\beta = \alpha(\beta(t))$ it holds (see [1, p. 6])

$$p_{\alpha\beta}(t) = p_\beta(t) + [p_\alpha(\beta(t)) + 1]\beta'^2(t) \tag{3}$$

for all the t for which $\alpha\beta$ is defined.

Let $p(t) \in C_I^0$ be given. For an arbitrary $t_0 \in I$, let $y(t)$ be a solution of (p) which vanishes at t_0. If $t_1 \in I$, $t_1 > t_0$ is the smallest number of the property $y(t_1) = 0$ (i.e. the first zero on the right of the zero t_0 of the solution $y(t)$), we put $\varphi(t_0) = t_1$. In this way the basic central dispersion of the 1st kind $\varphi(t)$ (further only dispersion $\varphi(t)$) of (p) on a suitable interval is defined [1, p. 105]. For every t of the interval of definition of $\varphi(t)$ there holds

$$\alpha(\varphi(t)) = \alpha(t) \pm \pi \tag{4}$$

for every phase $\alpha(t)$ of the differential equation (p). Here and everywhere in the future, the sign + holds for increasing and − for decreasing functions α.

It is easy to see that every phase α of an oscillatoric (i.e. both-side oscillatoric) differential equation (p) on I one-to-one maps the interval I onto $(-\infty, \infty)$. The deep study of phases and dispersions can be found in [1].

Now, let there coexist two linearly independent periodic or half-periodic solutions with period d ($d > 0$, const.) of a differential equation (p), $p(t) \in C^0$. Then $p(t)$ is periodic with period d and the differential equation (p) is oscillatoric (i.e. both-side oscillatoric) on $(-\infty, \infty)$. Any phase $\alpha(t)$ and the dispersion $\varphi(t)$ of (p) are defined on $(-\infty, \infty)$. Furthermore, according to the periodicity or the half-periodicity of every solution of (p), it holds $\varphi^{[n]}(t) = t + d$, where n is the number of zeros of any solution of (p) on $0 \leq t < d$, and $\varphi^{[1]}(t) = \varphi(t)$, $\varphi^{[n+1]}(t) = \varphi(\varphi^{[n]}(t))$.

Then, with respect to (4)

$$\alpha(t + d) = \alpha(t) \pm n\pi \quad \text{for all} \quad t \in (-\infty, \infty), \; n \geqslant 0 \text{ integer}. \tag{5}$$

Conversely, if (5) holds, then, according to (2), every solution of (p_α) is periodic (half-periodic) with period d for n even (n odd).

Thus, we can state

T h e o r e m 1. *A differential equation* $(p): y'' = p(t)y$, $p \in C^\circ$, *has coexisting periodic or half-periodic solutions of period d with n (even or odd) zeros on* $0 \leqslant t < d$ *if the function* $p(t)$ *is defined by* (1), *where* $\alpha \in C^3$, $\alpha'(t) \neq 0$, *and* α *satisfies* (5), *or, in other words, a phase* α *of* (p) *satisfies* (5).

Remark. Every such a function $\alpha(t)$ can be expressed as $\alpha(t) = P(t) \pm \pm n\pi t/d$, where $P(t) \in C^3$ is a periodic function with period d such that $\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \pm n\pi/d \neq 0$ for all t.

Note. An application of differential equations with coexisting periodic or half-periodic solutions to differential geometry can be found in [4].

2. Let $q(t) \in C^0$ be given. Put $\lambda + q(t) = p(t, \lambda) = p_{\alpha_\lambda}$.

Let, for $\lambda = \lambda_1$ and $\lambda = \lambda_2$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$, the differential equations $(p(t, \lambda_1))$ and $(p(t, \lambda_2))$ have coexisting periodic or half-periodic solutions with period π. Then $q(t)$ is periodic with period π. Furthermore

$$\alpha_{\lambda_1}(t + \pi) = \alpha_{\lambda_1}(t) \pm n_1\pi, \qquad n_1 > 0 \tag{6}$$

and

$$\alpha_{\lambda_2}(t + \pi) = \alpha_{\lambda_2}(t) \pm n_2\pi, \qquad n_2 > 0, \tag{7}$$

for integers $n_1 \neq n_2$. Evidently sign $(n_1 - n_2) = -$sign $(\lambda_1 - \lambda_2)$.

Both α_{λ_1} and α_{λ_2} are defined on $(-\infty, \infty)$ and $1-1$ map the interval $(-\infty, \infty)$ onto $(-\infty, \infty)$. Thus, we can define

$$\beta_{12}(t) = \alpha_{\lambda_1}\alpha_{\lambda_2}^{-1}(t) \qquad \text{for} \qquad t \in (-\infty, \infty), \tag{8}$$

($\bar{\alpha}^{-1}$ denotes the inverse function to $\bar{\alpha}$). Evidently $\beta_{12} \in C^3$ and $\beta'_{12}(t) \neq 0$. According to the relations (6) and (7) it holds

$$\beta_{12}(t + n_2\pi) = \beta_{12}(t) \pm n_1\pi \quad \text{for all} \quad t \in (-\infty, \infty). \tag{9}$$

Using (3) we can write

$$\begin{aligned} \lambda_1 + q(t) = p(t, \lambda_1) = p_{\alpha_{\lambda_1}} = p_{\beta_{12}\alpha_{\lambda_2}} = p_{\alpha_{\lambda_2}} + [p_{\beta_{12}}(\alpha_{\lambda_2}(t)) + 1]\, \alpha'^2_{\lambda_2}(t) = \\ = \lambda_2 + q(t) + [p_{\beta_{12}}(\alpha_{\lambda_2}(t)) + 1]\, \alpha'^2_{\lambda_2}(t), \end{aligned} \tag{10}$$

or

$$\lambda_1 - \lambda_2 = [p_{\beta_{12}}(\alpha_{\lambda_2}(t)) + 1]\, \alpha'^2_{\lambda_2}(t). \tag{10*}$$

Let us note that, according to (9) and (1), the function $p_{\beta_{12}}(t)$ must be periodic in t with period $n_2\pi$ and $p_{\beta_{12}}(t) + 1 \neq 0$ for $t \in (-\infty, \infty)$. Because of $\alpha_{\lambda_2} \in C^3$, $\alpha'_{\lambda_2} \neq 0$, the relation (10*) yields $p_{\beta_{12}}(t) \in C^2$.

From $p_{\beta_{12}} \in C^2$ it follows that any (non depending) solutions y_1, y_2 of $(p_{\beta_{12}})$ belong to the class C^4. According to the definition of phases ($\operatorname{tg} \beta_{12} = y_1/y_2$), it holds

$$\beta'_{12}(t) = \frac{-w}{y_1^2(t) + y_2^2(t)} \in C^4,$$

$w = y_1' y_2 - y_1 y_2' = \text{const.} \neq 0$. Then $\beta_{12}(t) \in C^5$.

Conversely, let, for given integers $n_1 \neq n_2$, a function $\beta_{12}(t)$, $\beta_{12} \in C^5$, be chosen such that it satisfies (9). Further, let $p_{\beta_{12}}(t) \neq -1$ for all $t \in \in (-\infty, \infty)$. (The last condition can be satisfied if $\beta_{12}(t)$ with its derivatives up to and including the order 3 are close to the function $(n_1/n_2)t +$ + const. and its corresponding derivatives.)

Then, look for a solution $X(t)$ of the differential equation

$$M_{12} = [p_{\beta_{12}}(X(t)) + 1]X'^2(t), \tag{11}$$

where M_{12} is a non-zero constant, positive or negative with respect to the positivity or the negativity of $p_{\beta_{12}}(t) + 1$. Then

$$\sqrt{|M_{12}|}\, t = \int_0^{X(t)} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma) + 1|}\, \mathrm{d}\sigma \overset{\text{def.}}{=} \Phi(X(t)).$$

Because of the positivity and the periodicity of $\sqrt{|p_{\beta_{12}}(t) + 1|}$, the function $\Phi(t)$ is increasing and $1-1$ maps $(-\infty, \infty)$ onto $(-\infty, \infty)$. Thus, every solution $X(t)$ of (11) is determined by

$$X(t) = \Phi^{-1}(\sqrt{|M_{12}|}\, t + a) \quad \text{for all} \quad t \in (-\infty, \infty), \tag{12}$$

$X'(t) \neq 0$, a is an arbitrary constant. Since $\beta_{12} \in C^5$, also $p_{\beta_{12}}(t) \in C^2$ and $X(t) \in C^3$.

According to the positivity and the periodicity with period $n_2\pi$ of $\sqrt{|p_{\beta_{12}}(t) + 1|}$, the function $\Phi(X)$ can be uniquely expressed as $\Phi(X) = = P(X) + CX$, where $P(X)$ is a periodic function with period $n_2\pi$, $C = = \left[\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(t) + 1|}\, \mathrm{d}t \right] \Big/ (n_2\pi)$, $P(X) \in C^3$, $\mathrm{d}P/\mathrm{d}X + C \neq 0$ for all $X \in \in (-\infty, \infty)$. Thus $\Phi^{-1}(t) = P^*(t) + t/C$, where $P^*(t)$ is a suitable periodic function with the period $\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(t) + 1|}\, \mathrm{d}t$.

Now, $X(t)$ satisfies the relation (7) for $\alpha_{\lambda_2}(t) = X(t)$ if we put

$$|M_{12}| = \left[\frac{1}{\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(t)+1|}\,dt\right)\right]^2. \tag{13}$$

We see that

$$X(t+\pi) = \Phi^{-1}\left[\left(\frac{1}{\pi}\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)(t+\pi)+a\right] =$$

$$= P^*\left[\frac{1}{\pi}\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)t + a + \int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right] +$$

$$+\frac{1}{C\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)(t+\pi) = P^*\left[\frac{1}{\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)t + a\right] +$$

$$+\frac{1}{\pi C}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)t + n_2\pi =$$

$$= \Phi^{-1}\left[\frac{1}{\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(\sigma)+1|}\,d\sigma\right)t + a\right] + n_2\pi = X(t) + n_2\pi.$$

Let $X(t)$ be a solution of (11) (determined by (12)) with M_{12} given by (13). Put $\alpha_{\lambda_2}(t) = X(t)$. (If another solution $X(t)$ is taken, only $\alpha_{\lambda_2}(t+\bar{a})$ instead of $\alpha_{\lambda_2}(t)$ is chosen).

Then $\alpha_{\lambda_2}(t)$ satisfies (7), $\alpha_{\lambda_2}(t) \in C^3$, $\alpha'_{\lambda_2}(t) \neq 0$, $\alpha_{\lambda_2}(t)$ $1-1$ maps $(-\infty,\infty)$ onto $(-\infty,\infty)$.

Define $\alpha_{\lambda_1}(t) \overset{\text{def.}}{=} \beta_{12}(\alpha_{\lambda_2}(t))$. (If another $X(t)$ is chosen, then only $\alpha_{\lambda_1}(t+\bar{a})$ instead of $\alpha_{\lambda_1}(t)$ is obtained.) Then $\alpha_{\lambda_1}(t)$ satisfies (6), $\alpha_{\lambda_1}(t) \in C^3$, $\alpha'_{\lambda_1}(t) \neq 0$, $\alpha_{\lambda_1}(t)$ $1-1$ maps $(-\infty,\infty)$ onto $(-\infty,\infty)$.

According to (10), if λ_1 is an arbitrary number and

$$\lambda_2 = \lambda_1 - |M_{12}|\operatorname{sign}(p_{\beta_{12}}(t)+1) = \lambda_1 - \frac{1}{\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_{\beta_{12}}(t)+1|}\,dt\right)\operatorname{sign}(n_2-n_1),$$

and $p_{\alpha_{\lambda_1}}$ is written in the form $p_{\alpha_{\lambda_1}}(t) = \lambda_1 + q(t)$, then $p_{\alpha_{\lambda_2}} = \lambda_2 + q(t)$.

Because the relation (6) and (7) are satisfied, then, according to Theorem 1, the differential equation $y'' = [\lambda + q(t)]y$ has coexisting periodic or half-periodic solution for $\lambda = \lambda_1$ and $\lambda = \lambda_2$.

Now, we can summarize our considerations in

T h e o r e m 2. *A differential equation* $y'' = [\lambda + q(t)]y$, $q(t) \in C^\circ$, *admits coexisting periodic or half-periodic solutions with period* π *for* $\lambda = \lambda_1$ *and* $\lambda = \lambda_2 (\neq \lambda_1)$ *(and then with* n_1 *and* n_2 *zeros on* $0 \leqslant t < \pi$*) if it can be constructed on the base of a function* $\beta(t)$ *in the following way:*

$$\lambda_1 + q(t) = -\{X, t\} - X'^2(t) \ (= p_X(t)),$$

$$X(t) = \Phi^{-1}\left[\frac{1}{\pi}\left(\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_\beta(\sigma)+1|}\,\mathrm{d}\sigma\right)t + a\right], \quad a \text{ an arbitrary constant,}$$

$$\Phi(X) = \int_0^X \sqrt{|p_\beta(\sigma) + 1|}\,\mathrm{d}\sigma,$$

$$\lambda_2 = \lambda_1 - \left(\frac{1}{\pi}\int_0^{n_2\pi} \sqrt{|p_\beta(\sigma) + 1|}\,\mathrm{d}\sigma\right) \operatorname{sign}(n_2 - n_1),$$

where $\beta(t) \in C^5$, $\beta'(t) \neq 0$ *on* $(-\infty, \infty)$, $\beta(t + n_2\pi) = \beta(t) + n_1\pi$ *for all* t $p_\beta(t) = -\{\beta, t\} - \beta'^2(t) \neq 1$ *on* $(-\infty, \infty)$.

3. In this section we are going to discuss a differential equation $y'' = [\lambda + q(t)]y$, which admits a (finite or infinite) set $\{\lambda_i\}_{i\in N}$, card $N \geqslant 3$, of parameters λ for which there coexist periodic or half-periodic solutions with period π.

We preserve the same notation as in the previous section.

For every $i \in N$, let $\lambda_i + q(t) = p_{\alpha_{\lambda_i}}$. Then

$$(14_i) \qquad \alpha_{\lambda_i}(t + \pi) = \alpha_{\lambda_i}(t) \pm n_i\pi, \quad \alpha'_{\lambda_i} \neq 0, \quad \alpha_{\lambda_i} \in C^3, \quad n_i > 0,$$

for all $i \in N$. Here n_i are mutualy different integers and every n_i denotes the number of zeros of any (non-trivial) solution of $(p_{\alpha_{\lambda_i}})$ on $0 \leqslant t < \pi$.

Evidently $n_i < n_j$, $i \in N$, $j \in N$ implies $\lambda_i < \lambda_j$.

For special cases of the set $\{n_i\}_{i\in N}$ see H. H o c h s t a d t [2].

For every $i \neq j$, $i \in N$, $j \in N$, define

$$(15_{ij}) \qquad \beta_{ij}(t) = \alpha_{\lambda_i}\alpha^{-1}_{\lambda_j}(t), \quad t \in (-\infty, \infty).$$

Then

$$(16_{ij}) \qquad \beta_{ij}(t + n_{ij}\pi) = \beta_{ij}(t) \pm n_i\pi, \quad t \in (-\infty, \infty),$$
$$\beta_{ij} \in C^5, \quad \beta'_{ij} \neq 0.$$

If (14_i) and (16_{ij}) hold for a fixed $i \in N$ and every $j \in N$, then (14_j) holds for every $j \in N$, where α_{λ_j} are defined by (15_{ij}).

Similarly to Sec. **3** (10) we can write

$$(17_{ij}) \qquad \lambda_i - \lambda_j = [p_{\beta_{ij}}(\alpha_{\lambda_j}(t)) + 1]\alpha'^2_{\lambda_j}(t)$$

for every $i \neq j$, $i \in N$, $j \in N$. Here $p_{\beta_{ij}} \in C^2$.

Now, we are going to follow the previous constructions. For a fixed $i \in N$, let λ_i be chosen and $\beta_{ij}(t)$ be given for all $j \in N$, $j \neq i$, such that the relations (16_{ij}) and $p_{\beta_{ij}}(t) + 1 \neq 0$ are satisfied for the i and all $j \in N$, $j \neq i$. Then $\alpha_{\lambda_j}(t)$ are determined by (17_{ij}) for $j \in N$, $j \neq i$. These α_{λ_j} depend on λ_j, but the λ_j are determined by the condition (14_j). Thus α_{λ_j}, $j \in N$, $j \neq i$, are uniquely determined up to a translation of the independent variable t. Then we can define α_{λ_j} by (15_{ij}) for a fixed $j \in N$, $j \neq i$, and the α_{λ_i} satisfies (14_i). Generally we cannot await that the relations (15_{ij}) will be satisfied for another $j \in N$, $j \neq i$ (card $N \geqslant 3$). However, if (15_{ij}) are satisfied for the fixed i and all $j \in N$, $j \neq 1$, then $p_{\beta_{\lambda_j}} = \lambda_j + q(t)$ are determined by α_{λ_j}, $j \in N$. Hence, the function $q(t) \overset{\text{def.}}{=} p_{\alpha_{\lambda_i}} - \lambda_i$ is such that the differential equation $y'' = [\lambda + q(t)]y$ has coexisting periodic or half-periodic solutions of period π with n_i zeros on $0 \leqslant t < \pi$ for parameter $\lambda \in \{\lambda_i\}_{i \in N}$.

Let us try to follow another way.

Let a differential equation $y'' = [\lambda + q(t)]y$ be given again such that there coexist periodic or half-periodic solutions with period π for $\lambda \in \{\lambda_i\}_{i \in N}$ now card $N \geqslant 2$. Let $j \in N$ be fixed. The relations (17_{ij}) can be rewritten as

$$(18_i) \qquad (\lambda_i - \lambda_j)\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\alpha^{-1}_{\lambda_j}(t)\right) - 1 = p_{\beta_{ij}}(t), \quad t \in (-\infty, \infty)$$

for all $i \in N$, $i \neq j$ (j fixed).

For every $i \in N$, $i \neq j$, the differential equation $(p_{\beta_{ij}})$, i.e.

$$(19) \qquad y'' = [\mu f^2(t) - 1]y, \quad t \in (-\infty, \infty),$$

for $\mu = \mu_i = \lambda_i - \lambda_j$ and

$$(20) \qquad f(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\alpha^{-1}_{\lambda_j}(t) \in C^2,$$

has every solution periodic or half-periodic (for n_i even or odd) of period $n_j\pi$ with exactly n_i zeros on the interval $0 \leqslant t < n_j\pi$.

Conversely, let a differential equation (19) with a periodic function $f(t) \in C^2$, $f(t) \neq 0$ on $(-\infty, \infty)$, of period $n_j\pi$ admit a set $\{\mu_i\}_{i \in N,\, i \neq j}$ of

different non-zero values of parameter μ for which (19) has coexisting periodic or half-periodic solutions of period $n_j\pi$ with n_i zeros on $0 \leqslant t < n_j\pi$. Furthermore, let $f(t)$ be chosen in such a way that a (then every) solution $\alpha_{\lambda_j}(t)$ of (20) satisfies (14_j). The last condition can be always satisfied by a suitable change of the scale of parameter μ ($\bar{\mu} = \mu/a^2$, $\mu f^2(t) = \bar{\mu}[af(t)]^2$). Then every solution $\alpha_{\lambda_j}(t)$ of (20) on $(-\infty, \infty)$ satisfies (14_j) and $\alpha_{\lambda_j}(t) \in C^3$, $\alpha'_{\lambda_j}(t) \neq 0$. Also $\mu_i f^2(t) - 1 = p_{\beta_{ij}} \in C^2$, where β_{ij} satisfies (16_{ij}), $\beta_{ij} \in C^5$, $\beta'_{ij} \neq 0$ for every $i \in N$, $i \neq j$ (see Theorem 1). Choose an arbitrary $\lambda_j \in (-\infty, \infty)$. For $\lambda_i = \mu_i - \lambda_j$, $i \in N$, $i \neq j$, relations (17_{ij}) are satisfied, i.e.

$$\lambda_i - \lambda_j = p_{\beta_{ij}}\alpha_{\lambda_j} - p_{\alpha_{\lambda_j}} = p_{\alpha_{\lambda_i}} - p_{\alpha_{\lambda_j}},$$

where $\alpha_{\lambda_i} \overset{\text{def.}}{=} \beta_{ij}\,\alpha_{\lambda_j}$. These α_{λ_i} satisfy (14_{ij}), $\alpha_{\lambda_i} \in C^3$, $\alpha'_{\lambda_i}(t) \neq 0$.

If $q(t) = p_{\alpha\lambda_j} - \lambda_j$, then the differential equation

$$y'' = [\lambda_i + q(t)]y = p_{\alpha_{\lambda_i}} y$$

for *every* $i \in N$ has, according to (14_{ij}) and Theorem 1, the coexisting periodic or half-periodic solutions of period π with n_i zeros on $0 \leqslant t < \pi$.

Thus, our last considerations can be formulated in

T h e o r e m 3. *The differential equation* $y'' = [\lambda + q(t)]y$, $q(t) \in C^0$, *has coexisting periodic or half-periodic solutions of period* π *with* n_i, $i \in N$, *zeros on* $0 \leqslant t < \pi$ *for* $\lambda \in \{\lambda_i\}_{i\in N}$, *card* $N \geqslant 2$, *if the differential equation*

$$y'' = [\mu f^2(t) - 1]y, \tag{21}$$

$f(t) \in C^2$, $f(t) \neq 0$ *on* $(-\infty, \infty)$, $\int_0^{n_j\pi} f(t)\mathrm{d}t = \pm\pi$ (*which can be always arranged by a suitable scale of* μ), *has coexisting periodic or half-periodic solutions of period* $n_j\pi$ *with* n_i *zeros on* $0 \leqslant t < n_j\pi$ *for* $\mu_i = \lambda_i - \lambda_j$, $\mu_i \neq 0$, $i \in N - \{j\}$, j *arbitrary but fixed.*

The functions $q(t)$ *and* $f(t)$ *are bound to the relation* (20), *where* $\alpha_{\lambda_j}(t)$ *is 1st phase of* $y'' = [\lambda_j + q(t)]y$.

Remark. If $n_j = 1$, then a differential equation $y'' = [\mu f^2(t) - 1]y$ is also periodic with period π.

Note. Let us note that the differential equation (21) has the solutions $\sin t$ and $\cos t$ for $\mu_j = 0$. Hence, the two sets of indices of parameters λ and μ, for which there coexist periodic or half-periodic solutions, are the

same. Therefore, we cannot use the described method for a construction of differential equations with more than two parameters for which periodic or half-periodic solutions coexist.

Received the 1 V 1969 *University of Brno, Czechoslovakia*

REFERENCES

1. Borůvka O., *Lineare Differentialtransformationen 2. Ordnung.* VEB, Berlin, 1967.
2. Hochstadt H., *On the Determination of a Hill's Equation from its Spectrum.* Arch. for Rational Mech. and Analysis: Part I, 1965, **19**, pp. 353–362; Part II, 1966, **23**, pp. 237–238.
3. Magnus W., Winkler S., *Hill's Equation.* John Wiley, New York, 1966.
4. Neuman F., *Centroaffine Invariants of Planes Curves in Connection with the Second order Linear Differential Equations.* Arch. Math. (Brno), 1968, **4**.
5. Neuman F., *On the Coexistence of Periodic Solutions* (in print).

CONSTRUCȚIA ECUAȚIILOR DIFERENȚIALE CU SOLUȚII PERIODICE COEXISTENTE

(Rezumat)

Autorul construiește toate funcțiile $q(t)$ astfel încît să coexiste două soluții liniar independente periodice sau semiperiodice avînd perioada π ale ecuației diferențiale $y'' = [\lambda + q(t)]y$ $t \in (-\infty, \infty)$ pentru a) cel puțin o valoare (partea I-a) și b) cel puțin două valori ale parametrului λ (partea a II-a).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

Ç. D. 517.948.1

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES AVEC OPÉRATEURS MONOTONES

PAR

ADRIAN CORDUNEANU

Dans un travail récent [1], A. M. V a i n b e r g a obtenu un intéressant résultat concernant l'existence et l'unicité de la solution d'une équation Hammerstein, en utilisant la théorie des opérateurs monotones de Browder-Minty. Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier une équation fonctionnelle d'un type spécial, en faisant appel à la même théorie.

Ω étant un ensemble mesurable dans R^m et p un mombre $\geqslant 1$, désignons par $L_{p,n}(\Omega)$ l'espace de Banach des fonctions mesurables $u: \Omega \to R^n$, avec la norme:

$$||u||_{p,\,n} = \left(\sum_{i=1}^{n} \int_{\Omega} |u_i(x)|^p \mathrm{d}x\right)^{1/p} < +\infty,$$

l'intégrale étant prise au sens de Lebesgue. Pour $L_{p,1}(\Omega)$ on emploie la notation $L_p(\Omega)$. Il est évident que $x = (x_1, x_2, \ldots, x_m)$, $\mathrm{d}x = \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 \ldots \mathrm{d}x_m$. Dans les théorèmes suivants on suppose $1 < p \leqslant 2$.

T h é o r è m e 1. *Considérons le système intégral*

$$(1) \qquad \int_{\Omega} K_i(u_1(x), \ldots, u_n(x), x, y)\mathrm{d}y = \varphi_i(x), \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

et supposons que:

α) $K_i(u_1, \ldots, u_n, x, y)$, $(i = 1, 2, \ldots, n)$ *sont des fonctions définies sur* $R^n \times \Omega \times \Omega$, *mesurables par rapport à* (x, y), *pour tout* $u \in R^n$ *et continues par rapport à* u *pour tout* $(x, y) \in \Omega \times \Omega$,

$$|K_i(u_1, \ldots, u_n, x, y)| \leqslant a_i(x, y) + b_i(x, y) \sum_{j=1}^{n} |u_j|^{p-1}, \quad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

où

$$\int_\Omega a_i(x,y)\,dy = A_i(x),\ \int_\Omega b_i(x,y)dy \leqslant B_i < +\infty,\ A_i \in L_q(\Omega),\ (i=1,2,\ldots,n);$$

$$\beta)\ \sum_{i=1}^{n}\Big[K_i(u_1,\ldots,u_n,x,y) - K_i(v_1,\ldots,v_n,x,y)\Big](u_i - v_i) \geqslant 0,$$

quels que soient u_i *et* v_i *réels, p.p. par rapport à* $(x,y) \in \Omega \times \Omega$;

$$\gamma)\ |K_i(u_1,\ldots,u_n,x,y) - K_i(v_1,\ldots,v_n,x,y)| \leqslant L_i(x,y)\sum_{j=1}^{n}|u_j - v_j|^{p-1},$$

p.p. par rapport à $(x,y) \in \Omega\times\Omega$ *et*

$$\int_\Omega L_i(x,y)dy \leqslant L_i < +\infty,\quad (i=1,2,\ldots,n)$$

p.p. par rapport à $x \in \Omega$;

$$\delta)\ \sum_{i=1}^{n}u_iK_i(u_1,\ldots,u_n,x,y) \geqslant \alpha(x,y)\sum_{i=1}^{n}|u_i|^p - \sum_{i=1}^{n}|\beta_i(x,y)|\,|u_i| - |\delta(x,y)|,$$

p.p. par rapport à $(x,y) \in \Omega\times\Omega$,

$$\int_\Omega \alpha(x,y)dy \geqslant \alpha > 0,\ \textit{p.p. par rapport à}\ x \in \Omega, \int_\Omega |\beta_i(x,y)|dy = \gamma_i(x),$$

$$\gamma_i \in L_q(\Omega),\ (i=1,\ldots,n),\ \iint_{\Omega\Omega}|\delta(x,y)|dxdy = \delta < +\infty.$$

Alors, le système (1) *admet une solution* $u \in L_{p,n}(\Omega)$, *quel que soit* $\varphi \in$ $\in L_{q,n}(\Omega)$, $p^{-1} + q^{-1} = 1$.

Démonstration. La condition α) implique que l'opérateur T donné par:

$$(2)\qquad (Tu)_i(x) = \int_\Omega K_i(u_1(x),\ldots,u_n(x),x,y)dy,\quad (i=1,2,\ldots,n),$$

est défini sur $L_{p,n}(\Omega)$ à valeurs dans $L_{q,n}(\Omega)$. (On remarquera que pour $1 < p \leqslant 2$, $q \geqslant 2$ et la fonction t^q, $t \geqslant 0$ est convexe). Compte tenu de γ), on déduit que T est continu, car $||Tu - Tv|| \leqslant L||u - v||^{p-1}$, L étant une constante.

L'opérateur T est aussi monotone, c'est-à-dire $\forall u, v \in L_{p,n}(\Omega)$ $(Tu - Tv, u - v) \geqslant 0$. En vraie:

$$(Tu - Tv,\ u - v) = \sum_{i=1}^{n} \int_{\Omega} (u_i(x) - v_i(x))\mathrm{d}x \int_{\Omega} [K_i(u(x), x, y) -$$

$$(3) \quad - K_i(v(x), x, y)]\mathrm{d}y = \iint_{\Omega\Omega} \left\{ \sum_{i=1}^{n} [K_i(u(x), x, y) - K_i(v(x), x, y)] \times \right.$$

$$\left. \times (u_i(x) - v_i(x)) \right\} \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y \geqslant 0.$$

En utilisant la condition δ), nous obtenons:

$$(4) \quad (Tu, u) = \sum_{i=1}^{n} \int_{\Omega} u_i(x)\mathrm{d}x \int_{\Omega} K_i(u_1(x), \ldots, u_n(x), x, y)\mathrm{d}y \geqslant \alpha ||u||^p - \gamma ||u|| - \delta,$$

où γ est une constante. En posant $C(r) = \alpha r^{p-1} - \gamma - \delta/r$ pour $r \neq 0$ et $C(0) = 0$ on obtient $(Tu, u) \geqslant C(||u||)\ ||u||$ et $\lim_{r \to +\infty} C(r) = +\infty$, c'est-à-dire T est coercif.

Il est bien connu [2], qu'une application continue, monotone et coercive, définie sur un espace de Banach réflexif à valeurs dans son dual, est surjective. Donc, le système (1) admet au moins une solution $u \in L_{p,n}(\Omega)$, quel que soit $\varphi \in L_{q,n}(\Omega)$.

Théorème 2. *Considérons le système* (1) *et admettons que les conditions* α) *et* γ) *du théorème précédent sont satisfaites pour le cas* $p = 2$ *et de plus*:

$$\beta') \sum_{i=1}^{n} [K_i(u_1, \ldots, u_n, x, y) - K_i(v_1, \ldots, v_n, x, y)](u_i - v_i) \geqslant$$

$$\geqslant H(x,y) \sum_{i=1}^{n} |u_i - v_i|^2, \text{ p.p. par rapport à } (x, y) \in \Omega \times \Omega,\ H(x, y) \geqslant 0 \text{ p.p. par}$$

$$\text{rapport à } (x, y) \in \Omega \times \Omega, \int_{\Omega} H(x, y)\mathrm{d}y \geqslant H > 0 \text{ p.p. par rapport à } x \in \Omega.$$

Alors le système admet solution unique $u \in L_{2,n}(\Omega)$, *quel que soit* $\varphi \in L_{2,n}(\Omega)$, *et l'application* $\varphi \to u$ *est un isomorphisme de* $L_{2,n}(\Omega)$.

Démonstration. Les conditions imposées assurent que T est défini sur $L_{2,n}(\Omega)$ à valeurs dans $L_{2,n}(\Omega)$ et est continu. Compte tenu de β'), on obtient que:

$$(5) \qquad |(Tu - Tv, u - v)| = (Tu - Tv, u - v) \geqslant H||u - v||^2.$$

De l'inégalité précedente il résulte que $|(Tu, u)| \geqslant H||u||^2 - |(T0, u)|$ et en faisant appel à la condition α), on déduit $|(T0, u)| \leqslant A\ ||u||$, A étant une constante. En posant $C(r) = Hr - A$, on obtient finalement que $\lim_{r \to \infty} C(r) = +\infty$ et $|(Tu, u)| \geqslant C(||u||)\ ||u||$; donc T est complexe-

monotone. L'espace de Banach $L_{p,n}(\Omega)$ étant réflexif, il résulte que T est surjectif, biunivoque et son inverse est continu [3].

Remarque. Dans le cas $p = 2$, on peut considérer des systèmes de la forme suivante:

$$(6) \qquad u_i(x) + \int_{\Omega} K_i(u_1(x), \ldots, u_n(x), x, y)dy = \varphi_i(x), \ (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Reçue le 21 XI 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mathématiques I

BIBLIOGRAPHIE

1. Вайнберг А. М., *Нелинейные уравнения с монотоными операторати.* ДАН СССР, 1969, **188,** стр. 511-513.
2. Browder F. E., *Non-linear Elliptic Boundary Value Problems.* Bull. Amer. Math. Soc.,, 1963, **69,** pp. 862–874.
3. Browder F. E., *Remarks on Non-linear Functional Equations.* Proc. Nat. Acad. Sci., 1964, **51,** pp. 985–989.

ECUAŢII FUNCŢONALE CU OPERATORI MONOTONI

(Rezumat)

Se obţin două rezultate cu privire la soluţia unui sistem integral, folosind teoria lui Browder a operatorilor monotoni definiţi pe un spaţiu Banach reflexiv X cu valori în dualul său X^*. Drept X se ia $L_{p,n}(\Omega)$, cu $1 < p \leqslant 2$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 517.949.8

ON A SUGGESTED FINITE-DIFFERENCE APPROXIMATION

BY

M. M. CLARK

1. Introduction

Allen [1] has suggested that the finite-difference approximations to be applied to the numerical solution of differential equations should be based upon representations which are dependant upon the purposes for which the approximations are to be used. If this is so, all representations, including polynomial, then become particular cases of a general approach.

The restrictions necessary to the successful application of finite-difference approximations based on polynomial representation have been examined by Southwell [2] and Fox [3]. Southwell advocates a local representation involving a minimum number of function values gaining local accuracy by using a sufficiently small interval whilst Fox employs higher order polynomials involving more function values together with more and larger intervals. Nevertheless, despite Fox's arguments, low order polynomial and local representation in various forms have proved their value in the numerical solution of differential equations.

The merits of a suggested finite-difference approximation are discussed and compared with those of two established approximations. The results obtained indicate that the new representation is limited in its value and is only superior to the usually accepted standard polynomial representation in a small range.

Correction factors are applied to the new representation in an attempt to improve the accuracy and range of application. In general the results obtained compare favourably with the results determined by the other representations considered. However the magnitude of the coefficients in certain problems still affect the accuracy of the solution.

2. Approximations

Consider the ordinary differential equation

$$\omega'' + a(x)\omega' + b(x)\omega = 0, \tag{1}$$

where primes denote differentiation with respect to x. The standard finite-difference approximations to the derivatives in equation (1) are based

on three adjacent points at equal intervals h along the range of integration. Substitution for the derivatives at a typical point O leads to the approximation

$$\left(1 + \frac{1}{2} a_0 h\right) \omega_1 + \left(1 - \frac{1}{2} a_0 h\right) \omega_3 - (2 - b_0 h^2)\, \omega_0 = 0. \tag{2}$$

The aim of the process is to satisfy (2) at each point O subject to an acceptable error. Difficulty is encountered when $a(x)$ and $b(x)$ change very rapidly or are numerically large. Reduction of mesh size avoids much of this difficulty but involves more labour and increases the possibility of building up round-off errors.

Allen has developed an alternative representation for ω at the point O

$$\omega = \frac{1}{2} A e^{-a_0 x/2} \sin\left[h \sqrt{(b_0 - a_0^2/4)}\right] + \frac{1}{2} B e^{a_0 x/2} \cos\left[h \sqrt{(b_0 - a_0^2/4)}\right] \tag{3}$$

based on the general solution of (1), $4b_0 > a_0^2$, leading to the approximation

$$\omega_1 e^{a_0 h/2} + \omega_2 e^{-a_0 h/2} - 2\omega_0 \cos\left[h \sqrt{(b_0 - a_0^2/4)}\right] = 0 \tag{4}$$

for (1), and which has been shown by D e n n i s [4] to be superior to the standard approximation in many cases.

The derivation of the three point formula for the second derivative requires an approximation to ω of the form

$$\omega = Af(x) + BF(x) + Cg(x), \tag{5}$$

where A, B and C are constants. The standard approximations are based on parabolic representation with $f(x) = 1$, $F(x) = x$ and $g(x) = x^2$. It has been suggested by Allen that a suitable representation might be

$$\omega = A + B \sin \frac{\pi x}{2h} + C \cos \frac{\pi x}{h}. \tag{6}$$

Substitution for the derivatives at a typical point O in equation (1) gives the approximation

$$\left(1 + \frac{1}{\pi} a_0 h\right) \omega_1 + \left(1 - \frac{1}{\pi} a_0 h\right) \omega_3 - \left(2 - \frac{4}{\pi^2} b_0 h^2\right) \omega_0 = 0, \tag{7}$$

where successful application is clearly restricted by the functional variation of $a(x)$ and $b(x)$. The effect of $a(x)$ is less than that suffered in (2) and it would seem that the new approximation may be used to obtain solutions where polynomial representation proves inadequate.

3. Applications

The substitution of the three forms of representation for ω in the differential equation

$$\frac{d^2\omega}{dx^2} + \frac{4x}{1+x^2}\frac{d\omega}{dx} + \frac{2}{1+x^2}\omega = 0, \tag{8}$$

which is equation (1) with $a(x) = 4x/(1 + x^2)$ and $b(x) = 2/(1 + x^2)$, gives the approximation formulae (2), (4) and (7). The solution of (8) subject to the boundary conditions that $\omega = 2600$ when $x = 0$ and $\omega = 100$ when $x = 5$, at an interval $h = 1$, are given in Table 1.

Table 1

x	0	1	2	3	4	5
Exact solution	2 600	1 300	520	260	153	100
Formula (2)	2 600	656	278	175	127	100
Formula (4)	2 600	1 106	462	243	148	100
Formula (7)	2 600	1 176	569	311	178	100
Formula (9)	2 600	967	431	240	150	100

The solutions derived by means of the approximations of formulae (4) and (7), whilst having maximum absolute errors of 15% and 20% respectively, fairly represent the form of the exact solution. The polynomial approximation of formula (2) gives a solution, but with a maximum error of 50% the method is hardly reliable. The reason for the inaccuracy is that $\frac{1}{2}a_0 h = 1$ at $x = 1$, thus eliminating the boundary condition for the approximation at that point. The solution was computed without reference to the boundary condition at $x = 0$ and is the same whatever the value of $\omega(0)$. The point $x = 1$ is also critical for formula (4), since $4b_0 - a_0^2 = 0$, but the strength of the method is established by the accuracy of the solution obtained.

The critical situation may be avoided by the reduction of the interval h and in Table 2 the solutions have been computed for a value of $h = \frac{1}{2}$, and while each solution is fairly accurate, the new approximation of formula (7) gives the least accurate solution of the three.

The solutions, obtained by Fox and Allen, of equation (8) subject to the boundary conditions $\omega = 8000$ when $x = 0.5$ and $\omega' = 0$ when $x = 0$ at an interval $h = 0.1$ are compared in Table 3 to the solution found by use of formula (7).

Table 2

x	0	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Exact Solution	2 600	2 080	1 300	800	520	359	260	196	153	122	100
Formula (2)	2 600	2 019	1 193	719	468	327	241	185	147	120	100
Formula (4)	2 600	2 048	1 254	767	497	342	250	190	150	121	100
Formula (7)	2 600	1 996	1 378	953	676	490	360	266	195	141	100
Formula (9)	2 600	1 967	1 274	831	566	400	292	218	66	128	100

The maximum absolute error of the new representation solution, 12%, compares unfavourably with the 0.2% error of the other two solutions. This inaccuracy arises from the reduced effect of a_0 and b_0, by factors of $1/\pi$ and $4/\pi^2$ respectively, in the coefficients of formula (7). In this particular case the effect of the $b(x)$ is reduced to such an extent that it can almost be discounted, which would reduce the original equation to the form $\omega'' + a(x)\omega' = 0$.

An example of this form is considered next and as can be seen, the reduction of the effect of a_0 can also have serious results on a solution. The solution compiled by Dennis to the differential equation $\omega'' + 2x\omega' = 0$, with boundary conditions $\omega(0) = 1$ and $\omega(\infty) = 0$ are compared in Table 4 to the solution computed by the new approximation.

Table 3

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Exact Solution	10 000	9 901	9 615	9 174	8 621	8 000
Formula (2)	10 020	9 920	9 631	9 185	8 628	8 000
Formula (4)	10 016	9 916	9 627	9 182	8 624	8 000
Formula (7)	8 788	8 752	8 644	8 475	8 256	8 000
Formula (9)	10 494	10 318	9 847	9 220	8 576	8 000

In this example the new representation is superior to the polynomial representation in that it fairly represents the form of the solution. However, neither compares in accuracy to the Allen representation.

4. Correction Factors

The result of differentiating a Fourier series in general converges less rapidly than the original series, if at all, and could well be responsible for the lack of accuracy in some of the solutions. A series which would otherwise be completely divergent can be made convergent by the application of the Lanczos [5] correction factors which also are a means of accelerating convergence. This method of differentiating the Fourier series is

Table 4

x	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
Exact Solution	10 000	5 716	2 579	897	237	47	7	1
Formula (2)	10 000	5 576	2 372	722	142	14	0	0
Formula (4)	10 000	5 663	2 514	854	218	42	6	1
Formula (7)	10 000	6 446	3 547	1 630	610	180	40	6
Formula (9)	10 000	6 100	3 055	1 214	367	79	11	1

equivalent to multiplying the coefficients of the formally differentiated series by factors σ_k, where

$$\sigma_k = \frac{\sin(\pi k/m)}{\pi/m},$$

which depend on m, the order of the partial sums.

For the new representation (6) $m = 3$ and $k = 1, 2$ and substitution, with the factors applied, gives

$$(9) \qquad \left(1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} a_0 h\right)\omega_1 + \left(1 - \frac{2}{3\sqrt{3}} a_0 h\right)\omega_3 - \left(2 - \frac{16}{27} b_0 h^2\right) = 0$$

for the approximation to equation (1).

The solution of equation (8) derived from this approximation given in Table 1 has an error of 25% at the point $x = 1$ but this apart is comparable to the most accurate obtained by the Allen approximation. In Tables 2 and 3 the results obtained are comparable with those of the polynomial representation and with absolute errors of 12% and 5% respectively are an improvement on the formula (7) results in each case.

Although the new representation with the correction factors applied is still susceptible to the variations of the coefficients a_0 and b_0 the effects appear less extreme. In the solution of the differential equation $\omega'' + 2x\omega' = 0$ given in Table 4 the formula (9) results fairly represented the exact solution and avoid the truncation and errors of the formulae (2) and (7) results.

The application to the differential equation

$$(10) \qquad \omega'' + \omega' + 4x\omega + 1 = 0$$

of the new representation without correction factors leads to the approximation

$$(11) \qquad \left(1 + \frac{h}{\pi}\right)\omega_1 + \left(1 - \frac{h}{\pi}\right)\omega_3 - \left(2 - \frac{16}{\pi^2} x_0 h^2\right)\omega_0 + \frac{4}{\pi^2} h^2 = 0,$$

and with correction factors to

$$(12) \qquad \left(1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} h\right)\omega_1 + \left(1 - \frac{2}{3\sqrt{3}} h\right)\omega_3 - \left(2 - \frac{64}{27} x_0 h^2\right)\omega_0 + \frac{16}{27} h^2 = 0.$$

In each case the value of the constant term has also been reduced and the solutions subject to boundary conditions $\omega(0) = \omega(1) = 0$, computed at an interval $h = \frac{1}{4}$ are shown in Table 5.

Table 5

x	0	0.25	0.50	0.75	1.00
Exact Solution	0	0.1218	0.1541	0.1076	0
Formula (2)	0	0.1236	0.1573	0.1104	0
Formula (4)	0	0.1213	0.1540	0.1080	0
Formula (7)	0	0.0430	0.0552	0.0395	0
Formula (9)	0	0.0660	0.0843	0.0599	0

Here the formulae (7) and (9) both yield solutions which represent the form of the solution but which are in error by factors of approximately 2.8 and 1.8 respectively.

5. Conclusions

The new representation without correction factors is in general less accurate than either of the two established representations. In the small range $a_0h/2 > 1$ and $a_0h/\pi < 1$, where the polynomial representation fails to give a solution, the new representation solutions are comparable with those obtained by use of the Allen representation in formula (4).

The crucial term is a_0h/π and once this exceeds unity the new representation suffers from the same inadequecies as the polynomial when $a_0h/2 > 1$. The correction factors smooth the results, reduce the absolute errors and hence result in more accurate solutions. Whilst the factors reduce the effect of the variation of coefficients of the differential equation both forms of the representation can be seriously affected by the magnitude of the constant term, where it exists.

Received the 15 V 1969

University of Surrey,
Department of Mathematics,
Surrey, Guildford, England

REFERENCES

1. de Allen D. N., Quart. J. Mech. and App. Maths., 1962, **15**, pp. 11–33.
2. Southwell R. V., *Numerical Methods of Analysis in Engineering.* Macmillan, 1949.
3. Fox L., Math. Tables and Other Aids to Computation, 1953, **7**, pp. 14–18.
4. Dennis S. C. R., Quart. J. Mech. and App. Maths., 1960, **13**, pp. 487–507.
5. Lanczos C., *Applied Analysis.* Pitman, 1957, pp. 219–229.

ASUPRA UNEI APROXIMĂRI PRIN DIFERENŢE FINITE

(Rezumat)

Autorul, luînd ca punct de plecare lucrările lui Allen [1], Southwell [2] şi Fox [3], discută şi compară diferite rezultate privitoare la aproximări prin diferenţe finite.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 518.3

REMARK ON THE CONSTRUCTION OF NOMOGRAMS IN R^3

BY

TOHRU AKAZA, KATUHIKO MORITA and TOSHIO SHIMAZAKI

1. Introduction

The theory and the construction of aligment chart of three variables originated by Maurice d'O c a g n e [1] (cf. also [2], [3], [4]) are usually discussed on a plane in the 3-dimensional Euclidean space R^3 and it is an interesting problem and seems open whether we can construct an alignment chart with respect to three space curves in R^3 or not.

In this article the authors give the negative answer, which states that three smooth space curves in R^3 are plane curves on the same plane, if they make an alignment chart in the sense of M. d'Ocagne.

2. Basic Property of Alignment Charts of Three Variables

Let us consider three continuous space curves C_i $(i = 1, 2, 3)$ in R^3 which are mutually disjoint and satisfy the following three conditions:

1) a line $l = l(P_i, P_j)$, going through any two points $P_i \in C_i$ and $P_j \in C_j$ $(i \neq j)$, intersects always C_k $(k \neq i, j)$ (cf. Fig. 1);

2) the intersecting point P_k of $l(P_i, P_j)$ with C_k is uniquely determined on C_k in the local, that is, there is a subarc C_k^* of C_k such that the intersection $l(P_i, P_j) \cap C_k^*$ has one and only one point P_k;

3) there are subarcs C_i^* and C_j^*, of C_i and C_j respectively $(i \neq j$ and $i, j \neq k)$ such that C_i^* contains the point P_i and C_j^* contains P_j, and such that the intersection $l(Q_i, Q_j) \cap C_k^*$ has a unique point Q_k for any two points $Q_i \in C_i^*$ and $Q_j \in C_j^*$.

Condition (3) implies the continuity of the correspondence of (P_i, P_j) to P_k, where $P_i \in C_i$, $P_j \in C_j$ and $P_k \in C_k$.

It is clear that these conditions 1), 2) and 3) are indispensable for a construction of alignment chart.

Then we have the following

T h e o r e m. *If three space curves* $C_i\,(i=1, 2, 3)$ *satisfy the above conditions* 1), 2) *and* 3), *the curves* C_i *are plane curves, which are contained in the same plane.*

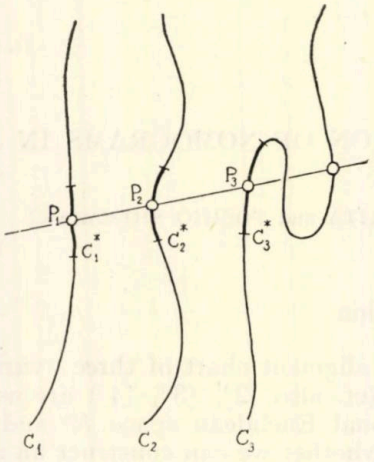


Fig. 1

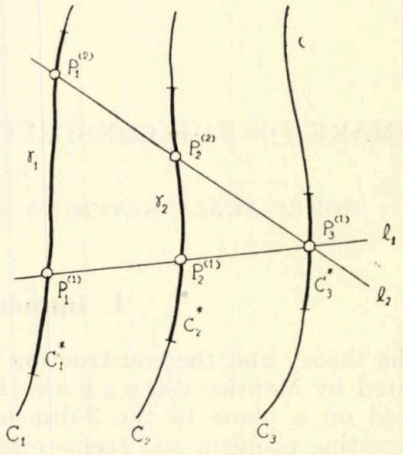


Fig. 3

P r o o f. Firstly we shall show that the curves C_i $(i = 1, 2, 3)$ are locally on the same plane. Let l_1 be an arbitrary fixed line which intersects with each of the given three curves C_i. Denote by $P_1^{(1)}$ one of the intersecting point of l_1 with C_i $(i = 1, 2, 3)$. Then by conditions (2) and (3), there exist neighborhoods C_i^* of $P_i^{(1)}$ $(i = 1, 2, 3)$, that is, subarcs containing $P_i^{(1)}$ of C_i, such that the intersection $l_1 \cap C_i^*$ has only one point $P_i^{(1)}$ $(i = 1, 2, 3)$ and a line $l(P_2, P_3)$, joining any $P_2 \in C_2^*$ with $P_2 \in C_3^*$, has a unique intersecting point P_1 with C_1^*. Now take a point $P_1^{(2)} \neq (\neq P_1^{(1)}$, but sufficiently close to $P_1^{(1)})$ on C_1^* and fix it. Putting $l_2 = (P_1^{(2)}, P_3^{(1)})$, we have a unique point $P_2^{(2)} \in C_2^*$, being $l_2 \cap C_2^* = \{P_2^{(2)}\}$. Denoting by Π the plane determined by two lines l_1 and l_2, we shall show that two arcs $\gamma_1 = \overset{\frown}{P_1^{(1)} P_1^{(2)}}$ and $\gamma_2 = \overset{\frown}{P_2^{(1)} P_2^{(2)}}$ are contained in the plane Π (cf. Fig. 2).

By condition (3), it is enough to prove that γ_1 is contained in Π. We consider the set of points $S = \Pi \cap \gamma_1$. Since $P_1^{(1)}, P_1^{(2)} \in S$, S is not empty. Now suppose that the set S is not dense on γ_1. Then there are a point $P^* \in \gamma_1$ and an open neighborhood γ_1^* (i.e. an open subarc contain-

ing $P^{\star}$) of $P^{\star}$ so that $\gamma_1^* \cap S$ is empty. Extending the open arc γ_1^*, if necessary, we may assume with no loss of generality that the both end points A_1 and B_1 of γ_1 are the points of S (Fig. 3). We notice that the points A_1, B_1, A_2, B_2 and $P_3^{(1)}$ are all on Π, and that all points of γ_1^* are not on Π, that is, γ_1^* is contained in a one side half-space divided by Π of R^3. Let Q_1 be any point of γ_1^* and denote by Q_2, Q_3 the uniquely deter-

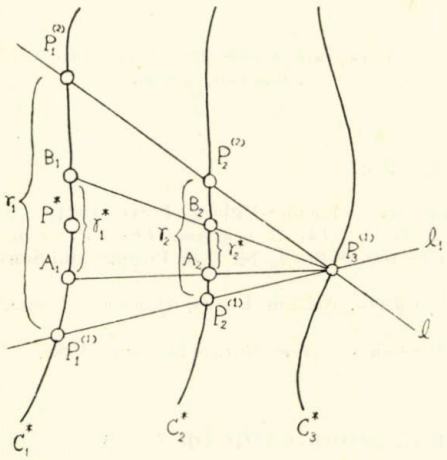


Fig. 3

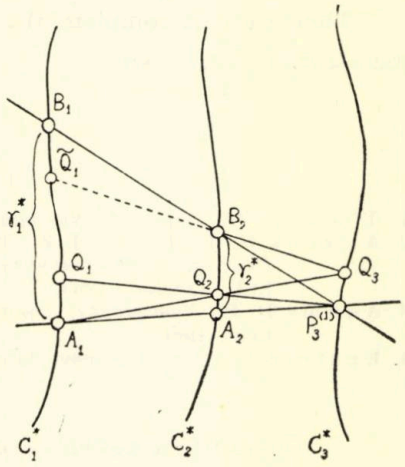


Fig. 4

mined intersecting point $\gamma_2^* \cap l(Q_1, P_3^{(1)})$ and $C_3^* \cap l(A_1, Q_2)$ respectively (Fig. 4). It is clear that Q_2 and Q_3 are contained in the same side half-space as Q_1 is. Furthermore from condition (3), a line $l(B_2, Q_3)$ must have only one intersecting point $\tilde{Q}_1$ with γ_1^*, but the fact is impossible, because $\tilde{Q}_1$, if exists, is contained in an opposite side half-space where no point of γ_1^* is contained. Hence we obtain that S in dense on γ_1, and consequently by the continuity of curves that γ_1 is contained in the plane Π. From (3) it is clear that γ_2 is contained in Π and so is a suitable neighborhood of $P_3^{(1)}$. Since a line l_1 is arbitrary, we have that C_i $(i = 1, 2, 3)$ are locally plane curves.

Next we shall show that all points of C_i $(i = 1, 2, 3)$ are contained in the same plane. It is sufficient to show that C_1 is contained in the above plane Π.

Take a point P $(\neq P_1^{(1)})$ on C_1 arbitrarily and fix it. Consider a subarc $\gamma = \overset{\frown}{PP_1^{(1)}}$ of C_1. From the above discussion we have that for any point $Q \in \gamma$ there is an open neighborhood $\gamma(Q)$ of Q such that $\gamma(Q)$ is a

plane curve. Since a family $\{\gamma(Q)\,;\ Q \in \gamma\}$ of open arcs is an open covering of a compact set γ, by Heine-Borel's theorem, we can find a finite number of open arcs γ_j $(j = 1, 2, \ldots, m)$ such that $\bigcup_{j=1}^{m} \gamma_j \supset \gamma$, and γ_1 is the arc obtained above which is contained in Π, and $\gamma_{j-1} \cap \gamma_j \neq \emptyset$ $(j = 2, 3, \ldots, m)$. Then it is evident that all of γ_j $(j = 1, 2, \ldots, m)$ are contained in Π, and therefore γ is contained in Π. Being $P \in C_1$ arbitrarily, we have that $C_1 \subset \Pi$.

Thus we can complete the proof.

Received the 13 VIII 1969

Kanazawa University, Kanazawa City, Ishikawa, Japan

REFERENCES

1. d'Ocagne M., *Traité de Nomographie*. 2-ème éd., Gauthier-Villars, Paris, 1921.
2. Allcock H. J., Jones J. R., Michel J. G. L., *The Nomogram. The Theory and Practical Construction of Computation Charts*. 5-th ed., Sir Isac Pitman and Sons, Ltd., London, 1963.
3. Adams D. P., *Nomography. Theory and Application*. Archon Books, Hamden, Connecticut, 1964.
4. Epstein L. I., *Nomography*. Interscience Publishers, New York–London, 1958.

OBSERVAȚII ASUPRA CONSTRUCȚIEI NOMOGRAMELOR ÎN R^3

(Rezumat)

Autorii răspund negativ la o problemă deschisă, demonstrînd că nu este posibilă construcția unei nomograme cu puncte aliniate relativ la trei curbe strîmbe în R^3 Ea se poate realiza numai cu trei curbe conținute în același plan.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 518.5

ON THE FOURIER TRANSFORM OF DISTRIBUTIONS (I)

BY

P. CRĂCIUNAȘ

1. Notations. Temperate Distributions

Let X^ν, Y^ν be two vectorial topological spaces isomorphic with R^ν, $x(x_1, \ldots, x_\nu)$, $y(y_1, \ldots, y_\nu)$ points of X^ν respectively of Y^ν and $f(x)$ a function definite on X^ν with real or complex values. We shall denote by $g(y)$ the function definite on Y^ν by

$$g(y) = \iint \ldots \int_{X^\nu} f(x) e^{-2\pi i xy} dx \tag{1}$$

if the integral exists (here xy represents the inner product $x_1y_1 + x_2y_2 + \ldots + x_\nu y_\nu$ and $dx = dx_1 dx_2 \ldots dx_\nu$).

The function $g(y)$ is called Fourier transform of $f(x)$ and we are writting $g(y) = \mathcal{F}f(x)$.

If $\iint \ldots \int_{Y^\nu} g(y) e^{2\pi i xy} dy$ exists, it will be a function of x called inverse Fourier transform of $g(y)$ and we are writting $f(x) = \tilde{\mathcal{F}}g(y)$, but these relations are true in sufficient restrictive conditions ([5], [7], [10]).

The Fourier transform have been studied for distributions and here it has a large domain of applicability ([2], [3], [6]).

In the following we shall deal with some results referring to the presentation of the Fourier transform of the distributions as they are defined by M i k u s i n s k i [1].

Let us call a sequence of infinitely differentiable functions $\{f_n(x)\}$ fundamental if for every open set O with $\bar{O}$ compact there exists an index $p \geqslant 0$ and a sequence $\{F_n(x)\}$ of infinitely differentiable functions thus that in O we should have [1]:

$$f_n(x) = F_n^{(p)}(x) \quad \text{and} \quad F_n(x) \rightrightarrows F(x). \tag{2}$$

(By $F_n(x) \rightrightarrows F(x)$ we understand the uniform convergence of $\{F_n(x)\}$ to $F(x)$ in every compact set from R^ν).

If we have two fundamental sequences $\{f_n(x)\}$ and $\{f'_n(x)\}$ they are equivalent if the sequence $f_1(x), f'_1(x), \ldots$ is also fundamental. Finally we define the distribution $f(x)$, given by the fundamental sequence $\{f_n(x)\}$, the equivalence class generated by $\{f_n(x)\}$ and we are writting $f(x) = [f_n(x)]$.

To define the Fourier transform of a distribution $f(x) = [f_n(x)]$, one can see as natural to consider the distribution $\mathcal{F}f(x)$ as being given by $\{\mathcal{F}f_n(x)\}$ but it appears two problems, namely:

(i) to assure the existence of $\mathcal{F}f_n(x)$, and,

(ii) the condition that $\{\mathcal{F}f_n(x)\}$ be a fundamental sequence of the same type as $\{f_n(x)\}$.

We shan't insist about some problems connected to the topological structure of the space $\mathcal{S}$ of infinitely differentiable rapidly decreasing functions ([2], [6]), though we shall give the two following definitions.

D e f i n i t i o n 1. We shall say that a infinitely differentiable function $F(x)$ is rapidly decreasing if for any derivative polynomial D^k and polynomial $Q(x)$ we have $|Q(x)D^kF(x)| \leqslant M$ or, equivalent, if for any D^k and $l \leqslant 0$ we have

$$\lim_{|x| \to \infty} |x^l D^k F(x)| = 0. \tag{3}$$

D e f i n i t i o n 2. An infinitely differentiable function is called slowly increasing if for any derivative polynomial D^k there exists a polynomial $Q_k(x)$ so that

$$|D^k F(x)| \leqslant M Q_k(x). \tag{4}$$

It is known that if $F(x)$ is a rapidly decreasing function its Fourier transform exists and is also rapidly decreasing.

D e f i n i t i o n 3. Let us call a sequence $\{f_n(x)\}$ of infinitely differentiable rapidly decreasing functions, fundamental $\mathcal{F}$-admissible, if there exists an index $p \geqslant 0$, a sequence of slowly increasing functions $\{F_n(x)\}$ and $F(x)$ so that

$$f_n(x) = F_n^{(p)}(x) \quad \text{and} \quad F_n(x) \underset{l}{\to} F(x)^1). \tag{5}$$

D e f i n i t i o n 4. A distribution will be called temperate if its equivalence class contains at least a fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence.

T h e o r e m 1. *A sequence $\{f_n(x)\}$ of infinitely differentiable rapidly decreasing functions is fundamental $\mathcal{F}$-admissible if and only if for any function $\varphi(x) \in$ there exists the limit*

$$\lim_{n \to \infty} \iint \ldots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x \tag{6}$$

---

1) By $F_n(x) \underset{l}{\to} F(x)$ we understand the convergence of $F_n(x)$ to $F(x)$ in the space of slowly increasing functions [2].

continuous with respect to $\varphi(x)$. *Two fundamental* $(\mathcal{F})$*-admissible sequences* $\{f_n(x)\}$ *and* $f'_n(x)$ *are equivalent if and only if for any* $\varphi(x) \in \mathcal{S}_x$ *we have*

$$\lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x = \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f'_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x. \tag{7}$$

Proof. Let $\{f_n(x)\}$ be a fundamental $(\mathcal{F})$-admissible sequence. Then, we can write: $\lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x = \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} F_n^{(p)}(x)\varphi(x)\mathrm{d}x =$

$= (-1)^{|p|} \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} F_n(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x = (-1)^{(p)} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x$. If in addition $\varphi_j(x) \underset{j\to\infty}{\to} 0$ in $\mathcal{S}$, it results $\lim_{j\to\infty} \left(\lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi_j(x)\mathrm{d}x \right) =$

$= \lim_{i\to\infty} (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi_j^{(p)}(x)\mathrm{d}x = 0$ because the sequence $\{f_n(x)\varphi_j(x)\}$ is uniform convergent to 0 and the integrals exists.

Finally if $\{f_n(x)\} \sim \{f'_n(x)\}$ then there exists an index $p \geqslant 0$ and $\{F_n(x)\}$, $\{G_n(x)\}$ so that $f_n(x) = F_n^{(p)}(x)$, $g_n(x) = G^{(p)}(x)$ and $F_n(x) \underset{l}{\to} F(x) \underset{l}{\leftarrow} G_n(x)$ [1], [2].

Then it follows $\lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x = (-1)^{(p)} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x =$

$$= \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} g_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x.$$

Conversely, let suppose that for any $\varphi(x) \in \mathcal{S}$ exists the limit $\lim_{n\to\infty} \iint \dots$

$\dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x$ continuous with respect to $\varphi(x)$.

Then according to the remark that the limit is linear with respect to $\varphi(x)$, it results that the sequence $\{f_n(x)\}$ defines a linear continuous functional on $\mathcal{S}_x$, $T(\varphi) = \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x$.

Then [2] there exists a slowly increasing function $F(x)$ so that we have $T(\varphi) = (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x$.

On the other hand integrating by parts:

$$\iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x = (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n^{(-p)}(x)\varphi^{(p)}(x)\,\mathrm{d}x \quad \text{and} \quad T(\varphi) =$$

$$= \lim (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n^{(-p)}(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x = (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x \text{ and there-}$$

fore: $\lim f_n^{(-p)}(x) = F(x)$[2]) and $\dfrac{\partial^{p_1+\dots+p_\nu}}{\partial x_1^{p_1}\dots\partial x^{p_\nu}} f_n^{(-p)}(x) = f_n(x)$ (here [1], $f_n^{(-p)}(x) =$

$$= \int_{-\infty}^{x_\nu} \mathrm{d}t_{\nu p_\nu} \dots \int_{-\infty}^{x_{\nu_0}} \mathrm{d}t_{\nu_1} \dots \int_{-\infty}^{x_{11}} \mathrm{d}t_{1p_1} \dots \int_{-\infty}^{\tau_{12}} \mathrm{d}t_{11} f_n(t_{11}, \dots, t_{\nu_1}), \text{ with } p = (p_1 \dots, p_\nu),$$

$x = (x_1, \dots, x_\nu)$, $t = (t_1, \dots, t_\nu)$).

Taking $F_n(x) = f_n^{(-p)}(x)$ and $\{f_n(x)\}$ being a sequence of infinitely differentiable rapidly decreasing functions, it results that $\{f_n(x)\}$ is fundamental $\mathcal{F}$-admissible.

Now, let us suppose that for any $\varphi(x)$ $\lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n(x)\varphi(x)\mathrm{d}x =$

$$= \lim_{n\to\infty} \iint \dots \int_{R^\nu} f_n'(x)\varphi(x)\mathrm{d}x, \{f_n'(x)\} \text{ and } \{f_n(x)\} \text{ being two fundamental } \mathcal{F}\text{-admi-}$$

sible sequences then because the limit of the sequence $\iint \dots \int_{R^\nu} f_1(x)\varphi(x)\mathrm{d}x$, $\iint \dots \int_{R^\nu} f_1'(x)\varphi(x)\mathrm{d}x$, ... also exists, it results that the sequences $f_1(x)$, $f_1'(x)$, ... are fundamental $\mathcal{F}$-admissible and finally the equivalence between $\{f_n(x)\}$ and $\{f_n'(x)\}$.

Corollary. There exists a bijection between the set of the temperate distributions and the set of the linear continuous functionals on $\mathcal{S}_x$. Any temperate distribution is the derivative as a distribution [1] of a slowly increasing function.

Indeed, if $f(x) = [f_n(x)]$ where $\{f_n(x)\}$ is fundamental $\mathcal{F}$-admissible, we can take $f(x) = F^{(p)}(x)$ and to $f(x)$ corresponds the linear functional, continuous on $\mathcal{S}_x$, $T(\varphi) = (-1)^{|p|} \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x$.

Conversely, if $T(\varphi) = (-1)^p \iint \dots \int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)\mathrm{d}x$ is a linear continuous functional on $\mathcal{S}$, there exists a sequence of infinitely differentiable

---

[2]) $\lim f_n^{(-p)} = F(x)$ in the sense of $\vec{l}$ convergence.

rapidly decreasing functions so that $(-1)^{|p|}\int\int\ldots\int_{R^\nu} F(x)\varphi^{(p)}(x)dx =$

$= \lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} F_n(x)\varphi^{(p)}(x)\,dx = \lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} F_n^{(p)}(x)\varphi(x)dx$, where the limit is continuous with respect to $\varphi(x)\in\mathcal{S}$. Hence the sequence $\{F_n^{(p)}(x)\}$ is fundamental $\mathcal{F}$-admissible and defines the temperate distribution $f(x) = [F_n^{(p)}(x)] = F^{(p)}(x)$, corresponding to $T(\varphi)$.

2. The Fourier Transform of the Temperate Distributions

Let $f(x) = [f_n(x)]$ be a temperate distribution, $\{f_n(x)\}$ being a fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence.

Definition 1. Let us call the Fourier transform of a temperate distribution, the distribution $g(y)$ given by the fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence $\{\mathcal{F}f_n(x)\}$.

Proof of the consistency. Indeed if $\{f_n(x)\}$ is a fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence, $\mathcal{F}f_n(x)$ exists and if $\{g_n(y)\} = \{\mathcal{F}f_n(x)\}$ for any $\varphi(y)\in\mathcal{S}$ we have: $\lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} g_n(y)\varphi(y)dy = \lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu}\left(\int\int\ldots\int_{R^\nu} f_n(x)e^{-2\pi ixy}\,dx\right)\varphi(y)dy =$

$= \lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} f_n(x)\left(\int\int\ldots\int_{R^\nu}\varphi(y)e^{-2\pi ixy}dy\right)dx = \lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} f_n(x)\,\psi(x)\,dx$

where $\psi(x) = \int\int\ldots\int_{R^\nu}\varphi(y)e^{-2\pi ixy}\,dy\in\mathcal{S}$ and consequently the limit $\lim_{n\to\infty}\int\int\ldots\int_{R^\nu} g_n(y)\varphi(y)dy$ does exist. It is easy to see that the limit is continuous with respect to $\varphi(y)\in\mathcal{S}$ as if $\varphi_j(y)\to 0$ in $\mathcal{S}$, $\psi_j(x) = \int\int\ldots$

$\ldots\int_{R^\nu}\varphi_j(y)e^{-2\pi ixy}\,dy\to 0$ in $\mathcal{S}$.

If $\{f_n(x)\}\sim\{f_1'(x)\}$ and $\{f_n'(x)\}$ is also a fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence, then the sequence $f_1(x), f_1'(x), \ldots$ is fundamental $\mathcal{F}$-admissible, hence the sequence $\mathcal{F}f_1(x), \mathcal{F}f_1'(x), \ldots$ also is fundamental

$\mathcal{F}$-admissible, whence it results the equivalence of the sequences $\{\mathcal{F}f_n(x)\}$ and $\{\mathcal{F}f_n'(x)\}$.

We shall denote the set of the temperate distributions by $\mathcal{S}_x'$ and if $g(y) = \mathcal{F}f(x)$ we have $f(x) = \mathcal{F}g(y)$.

In what follows we shall say that a sequence of distributions from $\mathcal{S}_x'$, $\{f_j(x)\}$ converges to $f(x)$ in $\mathcal{S}_x'$ if there exists an index $p \geqslant 0$, a sequence $\{F_n(x)\}$ of slow increasing functions and a slow increasing function $F(x)$ so that $f_j(x) = F_j^{(p)}(x)$, $f(x) = F^{(p)}(x)$ and $F_j(x) \overset{l}{\to} F(x)$.

Similarly we can define a Cauchy sequence in $\mathcal{S}_x'$ and then $\mathcal{S}_x'$ is a complete space in the topology induced by above defined convergence.

Theorem 1. *The space $\mathcal{S}_x$ of the infinitely differentiable rapidly decreasing functions is dense in $\mathcal{S}_x'$.*

Indeed, any infinitely differentiable function $\varphi(x)$ can be considered as a distribution from $\mathcal{S}_x'$, given by the fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence $\varphi(x)$, $\varphi(x)$, ...

On the other hand if $f(x) = [f_n(x)]$ is a temperate distribution given by the fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence $\{f_n(x)\}$ the $\{f_n(x)\}$ considered as a sequence of distributions in $\mathcal{S}_x'$ is convergent to $f(x)$ in $\mathcal{S}_x'$.

Corollary. The Fourier transform and its inverse establish two reciprocal isomorphisms between $\mathcal{S}_x'$ and $\mathcal{S}_y'$.

Indeed the corollary is true for $\mathcal{S}_x$ and $\mathcal{S}_y$, and from the preceding theorem the isomorphisms between $\mathcal{S}_x$, and $\mathcal{S}_y$ can be extended to $\mathcal{S}_x'$ and $\mathcal{S}_y'$.

3. Examples

1. If $f(x) = \delta(x)$, $\mathcal{F}\delta(x) = 1$. Indeed if we take $\delta(x) = [f_n(x)]$ with $f_n(x) = \sqrt{\frac{n}{\pi}}\, e^{-nx^2}$ then $\mathcal{F}\delta(x) = [\mathcal{F}f_n(x)] = [e^{-\pi^2y^2/n}]$ and $g_n(y) = e^{-\pi^2y^2/n} \overset{l}{\to} 1$ and hence $[g_n(y)] = 1$. Analogically $\mathcal{F}1 = \delta(y)$.

2. If $f(x) \in \mathcal{S}_x'$ and $g(y) = \mathcal{F}f(x)$ we have $\mathcal{F}\frac{\partial f(x)}{\partial x_k} = 2\pi i y_k g(y)$ and respectively $\mathcal{F}(-2\pi i x_k f(x)) = \frac{\partial g(y)}{\partial y_k}$.

Indeed $\mathcal{F}\frac{\partial f(x)}{\partial x_k} = \left[\mathcal{F}\frac{\partial f_n(x)}{\partial x_k}\right] = [2\pi i y_k \mathcal{F}f_n(x)] = 2\pi i y_k g(y)$, $\{f_n(x)\}$ being a fundamental $\mathcal{F}$-admissible sequence which defines $f(x)$. Analogically it is obtained the second part of the statement.

In particular $\mathcal{F}\frac{\partial\delta}{\partial x_k} = 2\pi i y_k$ and $\mathcal{F}(2\pi i x_k) = -\frac{\partial\delta(y)}{\partial y_k}$.

3. If $f(x) \in \varphi'_x$ and $g(y) = \mathcal{F}f(x)$ then $\mathcal{F}f(ax+b) = \frac{1}{|a|} e^{2\pi i b y/a} g\left(\frac{y}{a}\right)$.

Indeed, if $f(x) = [f_n(x)]$ we have $\mathcal{F}f(ax+b) = [\mathcal{F}f_n(ax+b)] = \left[\frac{e^{2\pi i b y/a}}{|a|} g_n\left(\frac{y}{a}\right)\right] = \frac{1}{|a|} e^{2\pi i b y/a} g\left(\frac{y}{a}\right)$. In particular $\mathcal{F}f(-x) = g(-y)$ and $f(y) = \mathcal{F}g(-x)$.

Received the 28 III 1970

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Mathematics II

REFERENCES

1. Mikusinski J., Sikorski R., *Théorie élémentaire des distributions.* Gauthier-Villars, Paris, 1964.
2. Schwartz L., *Théorie des distributions.* Herman, Paris, 1966.
3. Lighthill M. I., *An Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions.* Cambridge Univ. Press, 1958.
4. Temple, *Generalized Functions.* Proc. Roy. Soc., 1955, **228,** pp. 175–190.
5. Titchmarsh, *Theory of Fourier Integrals.* Oxford, 1937.
6. Гельфанд М, Шилов Ф., *Обобощенные функции.* Физматгиз, М., 1959,
7. Carleman, *L'intégrale de Fourier et questions qui s'y rattachent.* Uppsala, 1944.
8. Korevaar, *Distributions Defined by Fundamental Sequences.* Ned. Akad. Wetenskap Proc., 1955, **58.**
9. Paley, Wiener, *Fourier Transforms in the Complex Domain.* Am. Math. Soc. Colloquium, New York, 1934.
10. Bochner S., *Vorlesungen über Fouriersche Integrale.* Leipzig, 1932.
11. Crăciunaș P., *Su alcuni risultati concernenti le definizioni attualli delle distribuzioni.* Rend. Accad. Naz. dei Lincei, febr. 1966, **XL,** *2.*

ASUPRA TRANSFORMATEI FOURIER A DISTRIBUȚIILOR (I)

(Rezumat)

Se studiază posibilitatea definirii transformatei Fourier a distribuțiilor pornind de la definiția dată de Mikusinski [1]. În acest scop se introduce noțiunea de șir fundamental $\mathcal{F}$-admisibil cu ajutorul căreia se identifică subspațiul $\mathcal{S}'$ format din distribuțiile temperate [2] și pentru ele se definește transformata Fourier punînd pentru $f(x) = [f_n(x)]$, cu $\{f_n(x)\}$ fundamental $\mathcal{F}$-admisibil $\mathcal{F}f(x) = [\mathcal{F}f_n(x)]$. Se dau apoi cîteva exemple imediate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICA. MECANICA TEORETICĂ. FIZICĂ

C.Z. 515.59

BAZELE UNEI GEOMETRII REPREZENTATIVE DE CORESPONDENŢĂ CU DIRECŢIA DE PROIECTARE ORTOGONALĂ

DE

I. RUSU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică jubiliară a Institutului politehnic din Cluj, din 10—12 octombrie 1968

1. Introducere

În această lucrare se prezintă o metodă de construcţie grafică plană a proiecţiei unui obiect pe un plan de poziţie generală, considerînd-o ca transformată afină a altei proiecţii a aceluiaşi obiect, de pildă pe planul orizontal al reprezentării.

Construcţia proiecţiei pe planul de poziţie generală se poate face direct în epură, fără utilizarea unor axe tridimensionale, scări grafice diferite sau coeficienţi de deformare. Se utilizează numai o scară grafică simplă, care serveşte la exprimarea cotelor diferitelor puncte.

2. Principiul metodei

Se consideră două plane $[H]$ şi $[P]$ concurente sub un unghi oarecare φ. Este evident că fiecărui punct sau figuri, ce aparţine unui plan îi corespund puncte sau figuri conţinute în celălalt, cele două plane aflîndu-se în corespondenţă de tip omologie. Dreapta lor de intersecţie $(\Delta) = [H] \cap [P]$ este axă de omologie.

Dacă aceste două plane constituie sistemul de referinţă faţă de care se compară poziţia elementelor geometrice şi ale obiectelor din spaţiu, atunci se consideră: a) un punct O pe axa $(\Delta) \equiv \delta$ ce se numeşte origine; b) planul $[H]$ ca plan al reprezentării, pe care se construieşte proiecţia ortogonală a obiectului dat; c) planul $[P]$ cu funcţia de plan de proiecţie, pe care se obţine imaginea (proiecţia) obiectului dat.

Dreapta $(\Delta) \equiv \delta$, (fig. 1), linia punctelor duble sau linia punctelor unite, are aici rolul de axă a sistemului de referinţă, fiind şi axă de omologie.

Planul $[H]$ al reprezentării este un plan orizontal de cotă zero, iar planul de proiecție $[P]$ este determinat de axa de omologie (Δ) și de un punct $M(m\,;\,z_M)$.

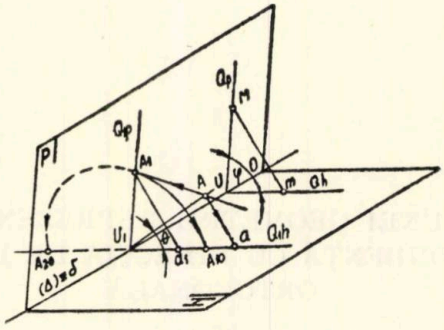


Fig. 1

Se consideră planul $[Q]$ perpendicular pe dreapta (Δ), deci și pe planele $[H]$ și $[P]$. Urmele (Qh) și (Qp) sînt laturile unghiului plan corespunzător ce măsoară unghiul dintre cele două plane. De asemenea și planul $[Q_1]$ dus prin punctul A este perpendicular pe $[H]$ și $[P]$ (ca determinat de proiectantele (Aa) și (AA_1) perpendiculare fiecare pe cîte unul din cele două plane).

Prin urmare $U_1 = [Q_1] \cap (\Delta)$ și deci $\overline{OU_1} = x =$ abscisa punctului dat A.

O a doua coordonată este distanța de la punctul A la axa de referință (Δ), adică $\overline{AU_1} = r$.

În sfîrșit pentru determinarea poziției punctului A în spațiu este necesar să se cunoască unghiul θ format de dreapta (AU_1), pe care s-a măsurat distanța punctului dat A la axa (Δ), și planul $[H]$ al reprezentării.

Deci coordonatele punctului A sînt: $x = \overline{OU}$ = abscisa punctului; $r = \overline{AU}$ = distanța punctului la axa (Ox); $\theta = \widehat{AUa}$ = unghiul dintre dreapta (AU) și planul $[H]$.

Evident aceste coordonate se pot transforma în coordonate carteziene: $x = \overline{OU}$, $y = \overline{aU} = r\cos\theta$, $z = \overline{Aa}$. În cele mai multe cazuri punctele ce determină elemente, figuri sau corpuri, sînt date prin proiecțiile lor $a(x, y)$ pe planul $[H]$ al reprezentării (la rîndul lor determinate de coordonatele x și y) la care se adaugă cota z corespunzătoare. Prin urmare, poziția lor față de sistemul de referință al planelor $[H]$ și $[P]$ este complet cunoscută.

Înseamnă deci că un punct A este determinat de a și z_A, respectiv $A(a\,;\,z_A)$. Planul $[H]$ fiind plan orizontal de cotă zero, se caracterizează prin $z_H = 0$. Planul $[P]$ este planul de proiecție, determinat de axa reprezentării (Δ) și de un punct $M(m\,;\,z_M)$.

În fig. 2 s-a considerat planul $[Q]$ dus prin punctul M și perpendicular pe axa (Qx), deci perpendicular pe fiecare din planele corespondente $[H]$ și $[P]$. Atunci $(Qh) = [Q] \cap [H]$, $(Q\not p) = [Q] \cap [P]$ sînt urmele planului proiectant $[Q]$ pe planele $[H]$ și $[P]$.

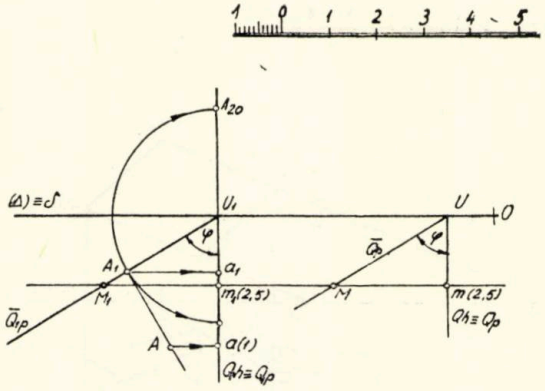


Fig. 2

Urma (Qh) este perpendiculară pe (Δ) și trece prin m. Utilizînd această urmă ca axă, se poate rabate planul $[Q]$ în planul reprezentării $[H]$, ceea ce înseamnă rabaterea elementelor conținute, de exemplu proiectanta (Mm) și urma $(Q\not p)$. În acest scop din m se coboară perpendiculara pe (Qh), care este proiectanta punctului M rabătută în planul $[H]$, pe care se măsoară începînd din m cota $ZM = 1$. Se obține punctul M rabătut în același plan, care împreună cu punctul U determină urma planului $[Q]$ pe planul $[P]$, adică dreapta $(Q\not p) \equiv (MU)$.

Pe aceeași figură s-a considerat și punctul $A(a\,;\,2{,}5)$. Aici planul proiectant $[Q_1]$ dus prin A are urmele (Q_1h) și respectiv $(Q_1\not p)$, care s-au determinat în același mod ca și pentru punctul $M(m\,;\,2{,}5)$.

3. Proiecțiile afine ale unor figuri și corpuri geometrice

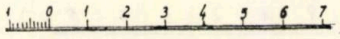
3.1. Proiecțiile afine ale pătratului situat în planul reprezentării $[H]$

Pătratul $ABCE$ $(abce\,;\,0)$ are latura $\overline{AB} = \ldots = \overline{EA} = 3{,}5$ și este așezat în planul reprezentării ca în fig. 3.

Planul $[P]$ este determinat de axa (Δ) și de punctul $M(m\,;\,2)$. Se consideră prin vîrful $A(a\,;\,0)$ proiectanta $(D) \perp [P]$, care intersectează planul de proiecție $[P]$ în $A_1(a_1\,;\,\overline{A_1a_1})$. Proiectanta $D(d\,;\,D_v)$ este direcția ortogonală de proiectare pe planul $[P]$; piciorul său pe acest plan, $A_1 = (D) \cap [P]$, reprezintă și proiecția punctului A din spațiu.

Pentru execuția construcțiilor geometrice plane se rabat în jurul urmei (Qh), pe planul reprezentării $[H]$, atît urma $(Q\not p) = [Q] \cap [P]$, cît și dreapta (D). Din fig. 3 rezultă $(Q\not p) \equiv \equiv (MU)$.

Apoi se rabate în planul $[H]$ punctul A_1, de intersecție a proiectantei (D_0) cu planul $[P]$, găsindu-se soluțiile A_{10} și A_{20}. Ele se obțin cu ajutorul arcului de cerc care este traiectoria rabaterii, cu centrul în punctul U și raza $\overline{UA_1}$. De asemenea în epură, (fig. 3), proiecția d a proiectantei (D) se confundă cu urmele planului $[Q]$, astfel că $(Qh) \equiv (Qp) \equiv d$. Pe această dreaptă se obțin soluțiile A_{10} și A_{20}, la intersecția cu arcul de cerc menționat. În urma acestor operații, de intersecție și rabatere, omologia afină este determinată.



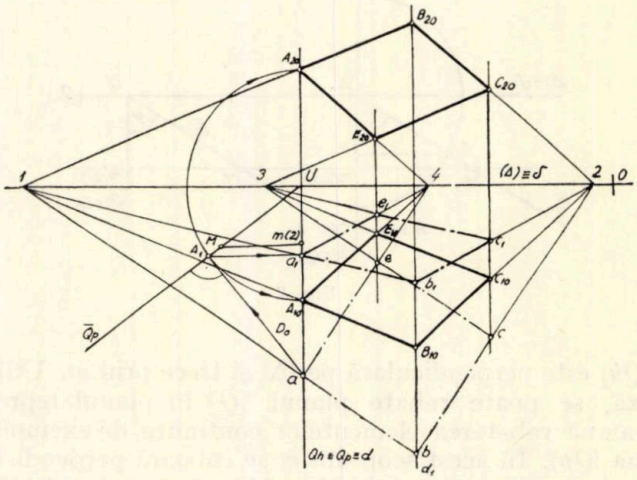


Fig. 3

Laturile pătratului proiecție din planul $[H]$ se prelungesc pînă la axa de omologie afină $(\Delta) \equiv \delta$, pe care o intersectează în punctele *1*; *2*; *3* și *4*. Astfel dreptele afine ale laturii (ab) sînt $A_{10}B_{10}$ și $A_{20}B_{20}$, care converg în același punct *1* de pe axa (Δ). Dacă punctul A_1, în loc să fie rabătut în planul $[H]$ se proiectează ortogonal pe același plan, se obține pe $(Qh) \equiv d$ punctul a_1, proiecția ortogonală pe planul reprezentării a punctului A_1. Se observă că $B_{10} = (1 - A_{10}) \cap d_1$; $B_{20} = (1 - A_{20}) \cap d_1$ și $b_1 = (1 - a_1) \cap d_1$.

Punctele C_{10}, C_{20}, c_1 și E_{10}, E_{20}, e_1, se obțin în mod analog ca puncte afine ale vîrfurilor C și E corespunzătoare pătratului considerat. În acest mod paralelogramele $A_{10}B_{10}C_{10}E_{10}$ și $A_{20}B_{20}C_{20}E_{20}$ sînt proiecțiile ortogonale ale pătratului $ABCE$ pe planul $[P]$ în mărime reală, iar paralelogramul $a_1b_1c_1e_1$ este proiecția ortogonală pe planul reprezentării $[H]$ a proiecției $A_1B_1C_1E_1$ de pe planul $[P]$ a aceluiași pătrat.

Este evident că aceleași soluții s-ar fi găsit dacă fiecare proiectantă corespunzătoare vîrfurilor pătratului dat ar fi fost intersectate cu planul $[P]$ și apoi punctele găsite ar fi fost proiectate și rabătute pe planul reprezentării $[H]$.

3.2. Proiecțiile afine ale cercului și pătratului circumscris, situate într-un plan $[R]$ de poziție generală

Planul $[R]$ în care sînt situate figurile geometrice, cercul Ω și pătratul circumscris, este dat prin urmele sale (Rh) și (Rp), fig. 4. Se utilizează urma (Rh) ca axă de rabatere și se consideră planul $[R]$ rabătut pe planul reprezentării $[H]$.

Practic, se rabate urma (Rp) și anume un punct al ei $M(m\,;\,2{,}6)$. Se duce din m (2,6) perpendiculara la axa (Rh) și tot prin acest punct (proiecție) perpendiculara la (Qh), urma pe planul reprezentării a planului ajutător $[Q] \perp (\Delta)$, care trece prin punctul M și pe care se măsoară $z_M = \overline{mM} = 2{,}6$ unități. Tot prin $m(2{,}6)$ se duce orizontala planului $[R]$ pe care se măsoară $\overline{m\overline{M}} = \overline{mM} = 2{,}6$ unități $= z_M$.

Piciorul perpendicularei din $m(2,\,6)$ la (Rh) este punctul K, iar KmM triunghiul de poziție corespunzător lui M în raport cu planul $[H]$. Arcul de rabatere cu centrul în K și rază $\overline{KM}$ intersectează perpendiculara (mk) în M_0; dreapta (M_1R) reprezintă poziția urmei (Rp) după efectuarea rabaterii. Paralela din M_1 la (Rh) exprimă orizontala punctului M rabătută o dată cu planul $[R]$ în planul $[H]$. Pentru simplificarea construcțiilor grafice în epură s-a considerat pe aceasta orizontală și centrul $\Omega(\Omega_0\,;\,\omega)$ al cercului conținut în planul $[R]$.

De aceea, cu centrul din Ω_0 (de pe orizontala rabătută) se trasează un cerc cu raza de 2,6 unități. Segmentul $\overline{A_0B_0}$ de pe această orizontală este un diametru al cercului considerat, al doilea diametru perpendicular fiind $\overline{C_0E_0}$. Tangentele la cerc în extremitățile acestor diametri sînt evident laturile pătratului circumscris.

Se trece apoi la ridicarea planului $[R]$ și la construcția proiecției pe planul $[H]$ a cercului Ω. Astfel, perpendicularele la axa (Rh) din centrul Ω_0 și din extremitățile A_0 și B_0 ale diametrului orizontal intersectează proiecția orizontală a orizontalei punctului M, furnizînd proiecțiile ω ale centrului și a și b ale extremităților indicate. Deoarece $\overline{ab} = \overline{A_0B_0}$, rezultă că diametrul orizontal $\overline{AB}$ se proiectează pe planul reprezentării în adevărata sa mărime, $\overline{ab}$ fiind axa mare a elipsei (proiecție ortogonală a cercului Ω pe planul reprezentării $[H]$). Pe perpendiculara dusă prin ω la urma (Rh) se obține diametrul (C_0E_0) (perpendiculara fiind linia de cea mai mare pantă a planului $[R]$ ce trece prin Ω în raport cu planul reprezentării $[H]$, proiectată și rabătută pe planul reprezentării). Diametrul (C_0E_0) are ca proiecție pe $[H]$ segmentul $\overline{ce} < \overline{ab}$, axa mică a elipsei proiecție ω.

S-au considerat și punctele $L(L_0, t)$ de intersecție dintre cercul Ω și diagonalele pătratului circumscris. Extremitățile proiecției c și e s-au găsit utilizînd coarda (A_0E_0) în rabatere, care intersectează axa de rabatere (Rh) în punctul α. Afina acesteia (proiecția sa pe planul $[H]$) intersectează perpendiculara $(\Omega_0\omega)$ în e, care este unul din vîrfurile elipsei corespunzător axei sale mici. Ultimul vîrf c se obține utilizînd egalitatea $\omega e = \omega c$. Punctele $L(L_0,\, l)$ și extremitățile indicate $A(A_0,\, a)$; $B(B_0,\, b)$, $C(C_0,\, c)$ și $E(E_0,\, e)$ permit trasarea elipsei ω ca proiecție a cercului dat (curbă afină acestuia).

Urmează de proiectat elipsa ω pe planul $[P]$, determinat de axa de omologie $(\Delta) \equiv \delta$ și de punctul $M(m\,;\,2{,}6)$ amintit. Urma (Qp) a planului $[Q]$ dus prin M și perpendiculară pe (Δ) este determinată de punctul U și de rabătutul lui M în planul $[H]$. Se consideră prin centrul Ω planul $[Q_1] \perp (\Delta)$ cu urma (Q_1h) perpendiculară pe (Δ). Se duce prin $U_1 = (Q_1h) \cap \cap (\Delta)$, (Q_1p) paralelă cu urma (Qp) (rezultate din intersecția planelor paralele $[Q]$ și $[Q_1]$ cu $[P]$). Se proiectează centrul Ω pe planul $[P]$, ducînd perpendiculara din ω la urma (Q_1p); piciorul său este punctul Ω_1, proiecția centrului Ω rabătută în planul $[H]$. Acest punct se proiectează în planul reprezentării $[H]$ și se rabate pe acesta găsindu-se soluțiile ω_1, Ω_{10} și Ω_{20} care sînt centrele elipselor proiecții, curbe afine ale cercului Ω dat.

Axele (ab) și (ce) ale elipsei ω devin diametri conjugați în elipsele afine menționate. Prelungirile lor întîlnesc axa (Δ) în punctele *1* și *2*. Prin unirea lor cu centrele afine ω_1, Ω_{10} și Ω_{20} și intersecția acestor drepte cu proiecțiile d ale proiectantelor vîrfurilor elipsei ω se obțin diametrii conjugați ai celor trei elipse afine astfel: a) pentru elipsa ω_1, diametrii conjugați afini $\overline{a_1b_1}$ și $\overline{c_1e_1}$; b) pentru elipsa Ω_{10}, diametrii conjugați afini $\overline{A_{10}B_{10}}$ și $\overline{C_{10}E_{10}}$; c) pentru elipsa Ω_{20}, diametrii conjugați afini $\overline{A_{20}B_{20}}$ și $\overline{C_{20}E_{20}}$.

Prin extremitățile acestor diametri se duc paralele la direcțiile lor, rezultînd (fig. 4) paralelograme ca poligoane afine circumscrise elipselor. În afara diametrilor conjugați, pentru trasarea elipselor afine s-au utilizat și punctele $L(L_0,\, l)$ de intersecție dintre cercul Ω și diagonalele pătratului circumscris.

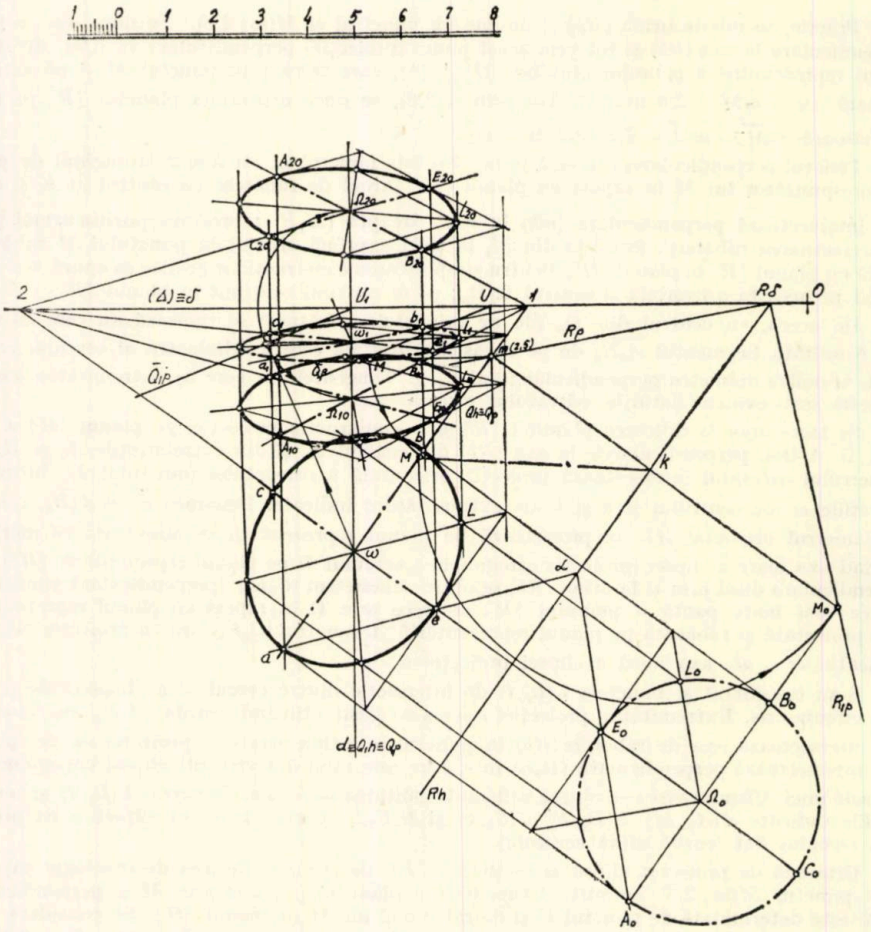


Fig. 4

3.3. Proiecțiile afine ale unui paralelipiped drept

Fie paralelipipedul drept $ABCEMNPR$, cu fața $ABCE$ în planul reprezentării $[H]$ (fig. 5). Proiecția sa ortogonală pe planul $[H]$ este dreptunghiul $m \equiv a$ $n \equiv b$ $p \equiv c$ $r \equiv e$, care este, de fapt, urma paralelipipedului drept considerat pe planul reprezentării.

Planul de proiecție $[P]$ este determinat de axa $(\Delta) \equiv \delta$ și punctul $K(k\,;3)$. Se consideră prin punctele $M(m\,;6)$ și $A(a\,;0)$ care determină muchia laterală (MA) a poliedrului și este perpendiculară pe planul $[H]$ al reprezentării, planul ajutător $[Q] \perp [P]$, deci perpendicular pe (Δ). Urmele acestui plan rabătut în planul $[H]$ sînt: $(Qh) = [Q] \cap [H]$ (urma pe planul reprezentării) și $(Qp) = [Q] \cap [P]$ (urma pe planul de proiecție). Se proiectează vîrful $A(a_1, a)$ pe $[P]$ astfel că $A_1 = D(d\,;D_0) \cap [P]$. El este rabătut pe $[H]$, dreapta $(\Delta) \equiv \delta$ fiind axă de rabatere. Se obțin soluțiile (pozițiile) pe care le ocupă proiecția A_1 pe planul reprezentării după rabatere, notate cu A_{10} și A_{20}, astfel încît $\overline{A_{10}U} = \overline{A_{20}U}$, ca raze în același cerc cu centrul în U.

Se construiesc apoi paralelogramele $A_{10}B_{10}C_{10}E_{10}$ și $A_{20}B_{20}C_{20}E_{20}$ ca poligoane afine ale proiecției *abce*. Primul paralelogram este proiecția ortogonală pe planul $[P]$ a feței dreptunghiulare $ABCE$, rabătută apoi pe planul $[H]$ al reprezentării. Cum rabaterea se poate face în două sensuri în jurul axei (Δ) rezultă cele două poziții simetrice în raport cu axa de omologie afină $(\Delta) \equiv \delta$. Cele două soluții ale proiecției feței $ABCE$ pot fi privite fiecare ca imaginea reflectată în oglindă a celeilalte, planul oglinzii intersectîndu-se cu planul reprezentării după axa $(\Delta) \equiv \delta$.

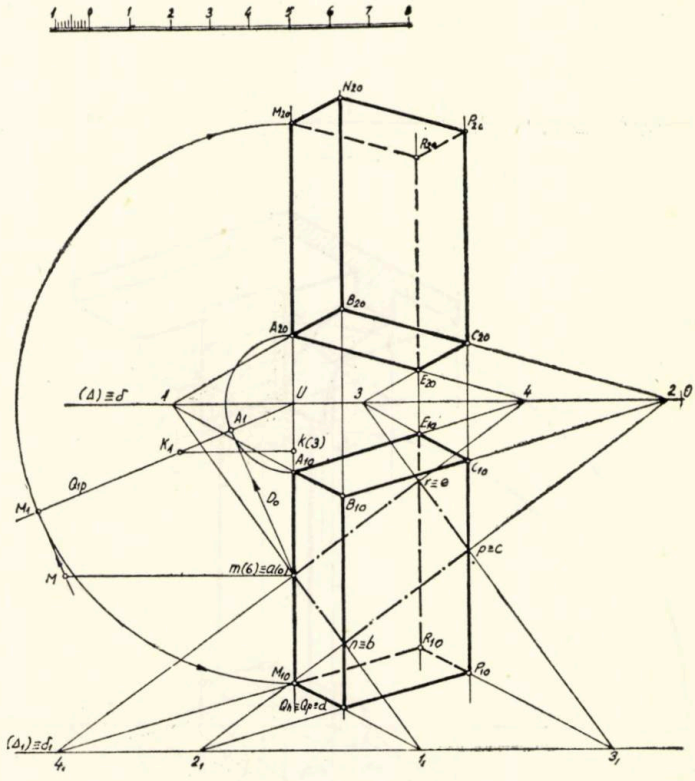


Fig. 5

Pentru găsirea proiecției pe planul $[P]$ a muchiei laterale (MA) (este conținută în planul $[Q]$) se consideră că ea s-a rabătut o dată cu acest plan. În acest scop se duce prin $m(6) \equiv a(0)$ o perpendiculară pe urma (Qh) pe care se măsoară lungimea $\overline{AM}$, egală cu 6 unități, deoarece $z_M = 6$ unități și $z_A = 0$. Ca și punctul A, se proiectează ortogonal pe $[P]$ și punctul M, deci $(MM_1) \perp (Qp)$.

Prin urmare A_1M_1 este proiecția ortogonală pe planul $[P]$ a muchiei (AM). Rabătînd și proiecția M_1 pe planul $[H]$ (cu axa de rabatere dreapta $(\Delta) \equiv \delta$) se obțin proiecțiile $(A_{10}M_{10})$ și $(A_{20}M_{20})$ rabătute. Muchiile laterale ale paralelipipedului drept fiind egale, și proiecțiile lor ortogonale pe planul $[P]$ sînt egale, și deci în cele două soluții trebuie măsurate: $\overline{A_{10}M_{10}} = \overline{B_{10}N_{10}} = \overline{C_{10}P_{10}} = \overline{E_{10}R_{10}}$ (pentru prima soluție); $\overline{A_{10}M_{10}} = \overline{A_{20}M_{20}} = \overline{B_{20}N_{20}} = \overline{C_{20}P_{20}} = \overline{E_{20}R_{20}}$ (pentru cea de a doua soluție).

În acest mod se construește proiecția pe planul $[P]$ a paralelipipedului drept dat, care rabătută pe $[H]$ împreună cu planul de proiecție permite obținerea soluțiilor $A_{10}B_{10}C_{10}E_{10}M_{10}N_{10}P_{10}R_{10}$ și $A_{20}B_{20}C_{20}E_{20}M_{20}N_{20}P_{20}R_{20}$. Ca și în cazurile precedente aceste soluții sînt simetrice în raport cu dreapta $(\Delta) \equiv \delta$.

Pentru construcția proiecțiilor afine ale corpurilor cilindro-conice se determină mai întîi proiecțiile afine ale curbei directoare iar apoi se trasează generatoarele de contur aparent, ca proiecții afine ale generatoarelor proiectate, tangente la elipsele directoare paralele cu o direcție de proiectare (în cazul cilindrului) sau care trec printr-un punct exterior ca proiecție (în cazul conului).

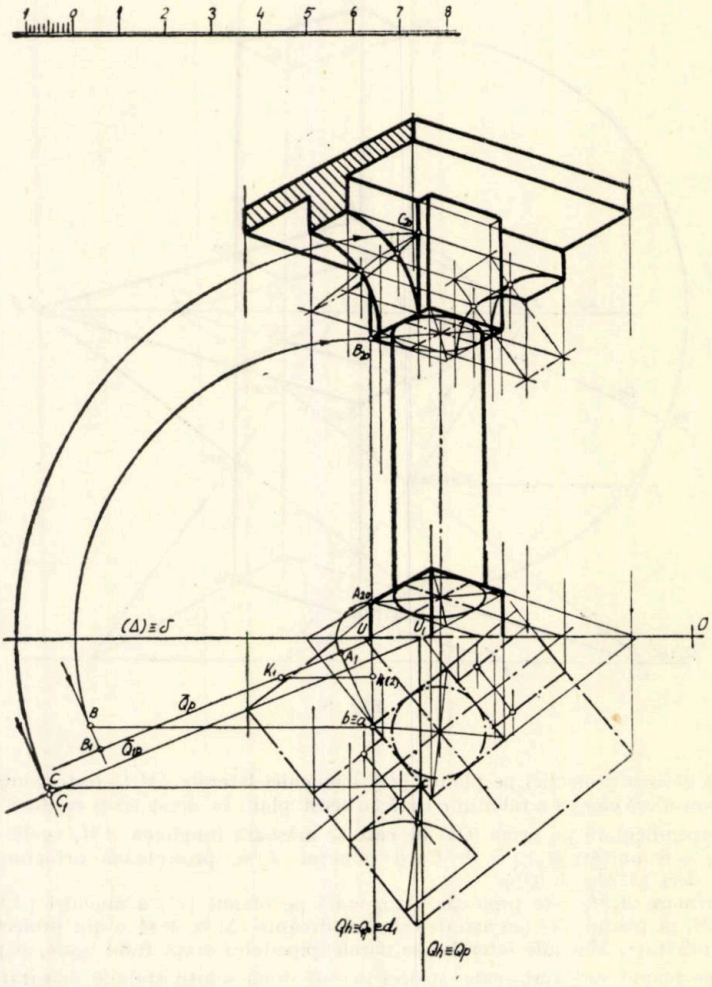


Fig. 6

3.4. Proiecția unui detaliu de construcții

În fig. 6 s-a reprezentat proiecția pe planul reprezentării $[H]$ a unui element (detaliu) de construcții format dintr-o coloană cilindrică de revoluție limitată la partea inferioară de un soclu de forma unei prisme drepte pătrate circumscrisă cilindrului coloanei, și prevăzută de asemenea la partea superioară cu o prismă dreaptă pătrată circumscrisă cilindrului coloanei, care susține un planșeu de grosime dată, Între șirul de coloane sînt prevăzute grinzi racordate cu prismele superioare ale coloanelor prin pînze (suprafețe) cilindrice de revoluție.

Prin verticala AB $(ab$; $A_0B_0)$ se consideră planul $[Q]$ perpendicular pe $(\Delta)\equiv\delta$. Prin $A(a$; $0)$se duce perpendiculara la planul $[P]$, deci $(D_0) \perp (Q_P)$ și $(D_0) \cap (Q_P) = A_1$. Acest punct proiecție se rabate în jurul lui (Δ) spre a ajunge în planul $[H]$; deci cu centrul în U și raza UA_1 se duce un arc de cerc, care intersectează urma $(Qh) \equiv d$ în punctul A_{20}, afinul proiecției a. Corespondența de omologie afină fiind determinată se poate construi paralelogramul afin al pătratului proiecție din planul $[H]$.

Lungimea fusului coloanei fiind segmentul $\overline{AB}$, se proiectează în $[P]$ și se rabate în $[H]$ punctul B, astfel încît segmentul proiecție $\overline{A_1B_1}$ măsurat pe muchia laterală corespunzătoare a prismei pătrate circumscrise coloanei cilindrice se rabate o dată cu planul $[P]$ pe $[H]$ asigurînd că $\overline{A_{20}B_{20}} = \overline{A_1B_1}$, (rezultă din diferența razelor aceloraşi cercuri concentrice). Se construiește patrulaterul corespunzător vîrfului B_{20} ca omotetic față de cel inferior corespunzător vîrfului A_{20} și apoi elipsele înscrise, ca afine ale cercului director al cilindrului coloanei. Tangentele comune exterioare la cele două elipse paralele cu urma $(Qh) \equiv d$ completează conturul aparent al coloanei. Se figurează prismele la partea inferioară și la partea superioară a fusului coloanei. Totodată se prevede la partea superioară planșeul de grosime dată precum și grinzile ca elemente de rezistență și arhitectură.

Pentru trasarea sferturilor de elipse din planele verticale ale grinzilor ca proiecții afine ale sferturilor de cercuri ce au rolul de curbe directoare ale pînzelor cilindrice de racordare, se consideră extremitățile acestor arce de cerc, respectiv arce de elipsă precum și punctele afine corespunzătoare intersecțiilor dintre cercurile menționate și diagonalele pătratelor circumscrise. Pentru aceste puncte s-a utilizat rabaterea pe un plan de nivel de cotă corespunzătoare unui sfert de cerc și s-a notat punctul în care acesta este intersectat de diagonala pătratului circumscris. Aceste puncte sînt aduse în poziția inițială și figurate pe proiecția din planul reprezentării a elementului de construcție considerat. S-au reprezentat în proiecție afină diagonalele pătratelor menționate, care s-au intersectat cu liniile de ordine duse prin proiecțiile ortogonale ale punctelor indicate.

Se remarcă faptul că în proiecția afină a detaliului de construcție considerat, este reprezentată prin linii continue groase numai partea văzută, cea nevăzută fiind indicată numai prin linii continui subțiri, ca linii ajutătoare în construcțiile grafice utilizate.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de geometrie descriptivă și desen

BIBLIOGRAFIE

1. Tănăsescu A., *Curs de geometrie descriptivă*. EDP, Buc., 1964.
2. Dragomir V., Ionescu Șt., Nicolescu I., *Curs de geometrie descriptivă*. Lit. înv., Buc., 1958.
3. Rusu I., Huiu C., Irimiciuc N., Tașcă Gr., Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX (XIII)**, *3—4*, pp. 67—74.
4. Rusu I, Bul. Inst. de construcții Buc., 1966, **VII**, pp. 3—13.

GRUNDLAGEN EINER ANSCHAULICHEN MIT ORTHOGONALER PROIEKTIERUNGSRICHTUNG ÜBEREINSTIMMENDEN GEOMETRIE

(Zusammenfassung)

In vorliegender Arbeit wird das Beziehungssystem aus zwei Ebenen derer Schnittlienie — Diederkante — homologe Affinitätsachse ist zusammengestellt. An der als Nullquote waagrecht angenommenen Ebene $[H]$ der Darstellung ist der Körper mittels seiner orthogonalen Proiektion dargestellt und für jeden Proiektionspunkt schreibt sich die entsprechende Quote ein. Der ebenen Figur welche die orthogonale Proiektion auf der Ebene $[H]$ des gegebenen Körpers ist, entspricht eine weitere aus der Proiektionsebene $[P]$.

Die Proiektionserrichtung F_1, als affine Übertragung der gegebenen Proiektion f, erfolgt daher unmittelbar in der Ebene, ohne Verwändung von dreidimensionalen Achsen, Stufen oder Verformungskoefizienten. Man verwändet nur einen einfachen graphischen Masstab in Längeneinheiten abgestuft, dem die durch gerade Strecken der graphischen Darstellung der Quoten der verschiedenen Punkte entsprechen.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C.D. 530.17

CONTRIBUTION AU DÉVELOPPEMENT DE L'ANALYSE DIMENSIONNELLE GÉNÉRALE

PAR

C. I. STAICU

1. Introduction

L'analyse dimensionnelle est définie habituellement comme une méthode pour l'établissement de la forme générale des relations qui décrivent le systèmes physiques.

La méthode peut être appliquée aux systèmes physiques pour lesquels les lois s'expriment mathématiquement sous la forme des produits de puissances avec des facteurs numériques invariables. Dans l'analyse dimensionnelle est nécessaire de disposer de toutes les grandeurs, qui décrivent le système physique, et de leurs équations dimensionnelles.

Avec l'analyse dimensionnelle restreinte on peut établir aussi des relations rationnelles ; cette possibilité est limitée à un nombre réduit de systèmes physiques (décrits avec 4 ... 5 grandeurs) [1]...[8].

Dans l'analyse dimensionnelle générale on élargit les possibilités d'établir des relations rationnelles à tous les systèmes physiques, décrits avec n'importe combien de grandeurs [9]...[12].

1.2. L'homogénéité mathématique

Pour une fonction y de n variables, $y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots)$, on définit dans la théorie des fonctions à variable réelle, le degré m d'homogénéité dans toutes les variables, avec la relation

$$f(tx_1, tx_2, tx_3, \ldots) = t^m f(x_1, x_2, x_3, \ldots), \tag{1}$$

dans laquelle t est un facteur positif de multiplication.

Les fonctions homogènes ont des propriétés importantes d'entre eux celle qui permet d'ecrire

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots) = k x_1^{\alpha} x_2^{\beta} x_3^{\gamma} \ldots, \tag{2}$$

dans laquelle α, β, γ ... et k sont des nombres purs, présente d'intérêt pour l'analyse dimensionnelle.

1.2. L'homogénéité physique

Les lois des systèmes physiques sont indépendants de l'existence de l'homme et d'après Fourier doivent être indépendantes du procédé de représentation des grandeurs utilisées. La description d'un système physique avec une relation correcte doit être aussi indépendante du système d'unités, qui est arbitaire, sans rapport avec le système physique considéré. Il résulte que si le système d'unités subit des changements, la relation doit devenir f_1 (nombres) φ_1 (unités) $= f_2$ (nombres) φ_2 (unités) et $\varphi_1 \equiv \varphi_2$ qui représente une identité dimensionnelle.

La propriété d'homogénéité impose aux termes d'une relation rationnelle d'avoir tous la même nature d'où résulte que les grandeurs fondamentales et leurs exposants doivent être respectivement identiques.

La relation (2) reste donc valable également pour les relations qui expriment correctement les lois des systèmes physiques, à cause de leur homogénéité.

Ainsi, dans l'hypothèse que y représente des grandeurs physiques et que les variables x_i représentent les d^* grandeurs fondamentales (longueur, masse, temps) d'un système dimensionnel, d'après (2) on écrit

$$[A] = f(L, M, T, \ldots) = [L^{l_a} M^{m_a} T^{t_a} \ldots] \text{ etc.}; \tag{3}$$

les relations (3) représentent les équations dimensionnelles des grandeurs physiques.

De même façon on écrit les relations définissant les grandeurs dérivées par rapport aux grandeurs primitives.

Dans l'hypothèse que y et x_i sont les m^* grandeurs physiques $A, B, C, \ldots P \ldots$ décrivant un système physique quelconque, d'après (2) on écrit

$$P = k A^a B^b C^c \ldots, \tag{4}$$

qui représente le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle.

1.3. L'analyse dimensionnelle restreinte

Dans l'analyse dimensionnelle restreinte, on écrit (4) sous la forme

$$P = k A^{a_0 a_1^{-1}} B^{b_0 b_1^{-1}} C^{c_0 c_1^{-1}} \ldots \tag{5}$$

pour mettre en évidence le fait que les inconnues (les exposants de grandeur) pourraient prendre des valeurs rationnelles.

Les valeurs des exposants peuvent être déterminées avec l'analyse dimensionnelle. Ainsi, par l'introduction dans (5) des équations (3) et par application du principe de l'homogénéité on obtient un système nonhomogène de $e^* \leqslant d^*$ équations linéaires, distinctes, entre les exposants des grandeurs, avec $n^* = m^* - 1$ inconnues

$$\sum_{x=a}^{m} \varepsilon_x \frac{x_c}{x_1} = \varepsilon_p \,, \tag{6}$$

dans laquelle ε est l'exposant de la dimension $(l, m, t, \ldots)$. On écrit toujours les équation (6) pour chaque grandeur fondamentale.

Les solutions rationnelles de (6) sont la conséquence de l'exposant unitaire de la grandeur explicitée de (5), étant un cas particulier. Les solutions négatives sont la conséquence du fait que la dépendance des grandeurs (directes ou indirectes proportionnelles) n'a pas été précisée.

Les systèmes d'équations (6) peuvent être déterminés ($e^* \geqslant n^*$) ou indéterminés ($e^* < n^*$). Les occasions $e^* \geqslant n^*$ conduisent toujours aux solutions uniques et forment l'analyse dimensionnelle restreinte [1]...[8]. Avec cette analyse, on peut établir des relations rationnelles pour un nombre réduit de systèmes physiques, dans lesquels le nombre des grandeurs utilisées à la description est plus grande tout au plus d'une unité que le nombre des équations distinctes que l'on obtient, avec le système dimensionnel utilisé ($m^* = e^* - 1$) par l'application du principe d'homogénéité. Pour le reste des systèmes physiques, l'analyse dimensionnelle restreinte peut seulement prévoir la forme générale des relations, de lequelle on obtient les relations pour les invariants, utilisés dans la théorie de la similitude (méthode de Rayleigh).

2. L'analyse dimensionnelle générale

2.1. Théorême fondamental

Les occasions $a^* < n^*$ conduisent à une infinité de solutions ; l'élimination de l'indéterminée est obtenue dans l'analyse dimensionelle générale [9]...[12].

Pour établir dans ces occasions les solutions uniques, on écrit la relation (5) sous la forme équivalente

$$P^p = kA^a B^b C^c \ldots M^m N^n \ldots,$$

qui résulte de (5) en base d'une propriété connue (par la multiplication d'un nombre rationnel à un entier convenable, on peut obtenir un autre nombre entier) ; ainsi, par la multiplication des exposants de grandeur de (5) avec

$$p = \text{mult}\,(a_1, b_1, c_1, \ldots, m_1, n_1, \ldots)$$

on peut obtenir les exposants entiers $a, b, c, \ldots, m, n, \ldots$.

Sachant que la dépendance des grandeurs détermine le signe des solutions, on établit préalablement cette dépendance sur la base de l'étude physique du système ; on élimine ainsi les solutions négatives pour les exponants de grandeur.

La relation entre les grandeurs devient

$$M^m N^n P^p \ldots = k\, A^a B^b C^c \ldots, \tag{7}$$

dans laquelle, par différence de (5), les grandeurs ont été distribuées parmis les deux membres et ont été affectées des exposants à toutes les grandeurs. La relation (7) représente le

Théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle générale. *Les relations rationnelles de la physique peuvent être écrites avec les grandeurs distribuées entre les deux membres ayant toutes des exposants inconnus* [9].

En introduisant dans (7) les équations (3) et en appliquant le principe de l'homogénéité on obtient un système homogène de $e^* \leqslant d^*$ équations linéaires, distinctes, avec $n^* = m^*$ inconnues

$$\sum_{x=a}^{l} \varepsilon_x x = \sum_{x=m}^{z} \varepsilon_x x, \tag{8}$$

dans laquelle ε a la même signification.

Le système (8) est aussi indéterminé mais il admet seulement des solutions entières, positives, comme suite du (7) ; il est donc du type diophantique.

2.2. Loi des valeurs minimes, entières, positives

De (5) et (7) résulte que, entre les exposants de grandeur il y a les relations $a = pa_0a_1^{-1}$ etc. ; le paramètre arbitraire p, étant exposant de grandeur, admet des valeurs entières, positives, mais seulement celles qui conduisent aux valeurs de même nature pour $a, b, c, \ldots$ Avec les valeurs naturelles qui satisfont cette condition on obtent des différentes solutions qui déterminent des relations ayant la formei générale suivante :

$$P^{p_n} = kA^{p_n a_0 a_1^{-1}} B^{p_n b_0 b_1^{-1}} \ldots M^{p_n m_0 m_1^{-1}} \ldots.$$

Ces relations sont équivalentes. Par la substitution $p_n = p_1 p_m$, qui est toujours possible, l'équation devient

$$P^{p_1 p_m} = k(A^{p_1 a_0 a_1^{-1}} \ldots M^{p_1 m_0 m_1^{-1}} \ldots)^{p_m},$$

d'où résulte, après l'extraction du radical d'ordre p_m, la premiere relation ($p = p_1$) qui présente la caractéristique d'avoir les exposants, relatives, minimes (par comparaison avec d'autres relations).

Pour calculer en pratique avec les relations les plus simples, parmis plusieurs relations équivalentes, qui décrivent le même système physique, on retient la relation avec les exposants de grandeur minimes.

Par suite, nous pouvons enoncer la

Loi des valeurs minimes, entières, positives. *Dans les relations de la physique écrites en conformité avec le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle générale, les exposants de grandeur admettent les valeurs minimes, entières, positives, des solutions qui déterminent la relation la plus simple de l'infinité des solutions qui conduisent aux relations équivalentes* [10].

2.3. Loi d'homogénisation progressive

À la résolution des systèmes indéterminés d'équations (8), qui mettent en évidence les relations équivalentes, on considère leur caractéristique d'être composées d'équations avec un nombre variable de termes ; la caractéristique représente le fait que les équations dimensionnelles (3) sont composées, de même avec un nombre variable de grandeurs fondamentales en concordance avec le domain d'où proviennent. Dans cette situation on peut adopter une méthode particulière pour la résolution.

Dans le cas du système (9), par exemple, qui peut résulter en analyse dimensionnelle générale ($e^* = 3 < n^* = 4$)

$$(9) \qquad \begin{cases} l_a\, a + l_b\, b + l_c\, c = l_d\, d, \\ m_a\, a = m_d\, d, \\ t_a\, a + t_b\, b = t_d\, d, \end{cases}$$

on peut obtenir immédiatement les solutions, en fonction d'un paramètre arbitraire ($n^* - e^* = 1$), en utilisant la méthode Cramer, connue en algèbre. Cette méthode conduit premièrement à (9_2) qui a le plus petit nombre de termes ; la solution est évidente

$$(10) \qquad a = d\,\frac{m_d}{m_a}.$$

Le nouveau système d'équation qui résulte de (9) et (10)

$$(11) \qquad \begin{cases} l_a\,\frac{m_d}{m_a}\,d + l_b\, b + l_c\, c = l_d\, d, \\ t_a\,\frac{m_d}{m_a}\,d + t_b\, b = t_d\, d, \end{cases}$$

conduit d'après Cramer à la solution

$$(12) \qquad b = d\left(\frac{t_d}{t_b} - \frac{t_a}{t_b}\,\frac{m_d}{m_a}\right),$$

qui est en même temps l'équation (11_2) avec le plus petit nombre de termes du nouvel système ; elle est équivalente à (9_3) qui a un terme de plus que l'équation éliminée du premier système.

En final, l'équation qui résulte de (9_1) en tenant compte de (10) et (12),

$$(13) \qquad l_a\,\frac{m_d}{m_a}\,d + l_b\left(\frac{t_d}{t_b} - \frac{m_d}{m_a}\,\frac{t_a}{t_b}\right)d + l_c\, c = l_d\, d,$$

admet la solution

$$(14) \qquad c = d\left[\frac{l_d}{l_c} - \frac{l_a}{l_c}\,\frac{m_d}{m_a} - \frac{l_b}{l_c}\left(\frac{t_d}{t_b} - \frac{m_d}{m_a}\,\frac{t_a}{t_b}\right)\right];$$

cette solution est équivalente à (9_1) qui a le plus grand nombre de termes en (9).

Pour un système d'équations données on doit répéter les opérations décrites en fonction du nombre d'équations.

Les mêmes solutions résultent en considérant les équations (9) séparées, en ordre croissant du nombre des termes. Ainsi, de (9_2) on obtient immédiatement (10), de (9_3) et (10) résulte (12) et de (9_1), (10) et (12) on déduit (14).

La résolution progressive des systèmes diophantiques d'équations indéterminées de l'analyse dimensionnelle générale, indique la modalité par laquelle on réalise l'homogénisation des relations rationnelles en physique. On respecte une loi dimensionnelle pour la construction de celles-ci, la

Loi d'homogénisation progressive. *Dans les relations de la physique écrites en conformité avec le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle générale, les grandeurs fondamentales du système dimensionnel adopté s'homogénissent progressivement, dans l'ordre croissant de leur fréquence* [11].

2.4. Méthode d'homogénisation des grandeurs fondamentales

La méthode pratique d'établir les relations rationnelles sur la base de considérations dimensionnelles, repose sur les deux lois. Les valeurs numériques des exposants de grandeur peuvent être déterminées avec facilité, pour tous les systèmes physiques, sans tenir compte de leur complexité.

Par conséquence voici *La méthode d'homogénisation des grandeurs fondamentales* : dans les relations de la physique écrites en conformité avec le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle générale, les exposants de grandeur admettent des valeurs minimes, entières, positives qui vérifient les équations du principe de l'homogénéité résolvés séparément, en ordre croissant de la fréquence des grandeurs fondamentales [12].

3. Exemple

Poutre appuyée

On décrit ce système physique avec les grandeurs : longueur l, force concentrée P dirigée verticalement et appliquée dans un point situé aux distances x et y des appuis, modul d'élasticité E, moment d'inertie I et flèche s ($m^* = 7$). En introduisant dans la relation

$$s^a E^b I^c l^d = k P^e x^f y^g,$$

écrite en conformité avec le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle générale, les dimensions dans le système avec $d^* = 3$, on obtient les $e^* = 2$ équations

$$\begin{cases} a - b + 4c + d = e + f + g, \\ b = e, \end{cases} \tag{15}$$

avec $n^* = 7$ inconnues.

Sur la base du § **2.4** en vertu de la loi du § **2.3**, de l'équation (15_2) et de la loi du § **2.2**, il en résulte les solutions $b = e = 1$. L'équation (15_1) devient $(a + 4c + d) - (f+g) = 2$ et sur les mêmes bases on obtient $a + 4c + d = 6$ et $f + g = 4$, qui conduisent aux solutions uniques $a = c = d = 1$ et $f = g = 2$.

La relation obtenue est identique à celle établie par voie analytique.

4. Généralisation en chimie et en physique nucléaire

La méthode peut être appliquée dans la chimie, à l'établissement des coefficients de substance et en physique nucléaire, à l'établissement des coefficients de noyau ou particule élémentaire. La valabilité générale de la méthode résulte du fait que le principe de l'homogénéité en physique, le principe de la conservation de la masse en chimie et le principe de la conservation du nombre des nucléons et de la charge électrique en physique nucléaire, conduisent aux équations diophantiques de la forme

$$\sum \Pi v_1 v_2 = 0. \tag{16}$$

Cette méthode constitue, donc, un aspect de l'unité de ces trois domaines de la science.

5. Conclusions

1. L'analyse dimensionnelle générale est une méthode pour l'établissement des relations rationnelles des systèmes physiques décrites avec n'importe combien de grandeurs.

2. On considère que le méthode analytique d'étude, utilisée à présent, pourrait bénéficier des résultats fournis par cette méthode lorsque surviennent des difficultés en ce qui concerne la connaissance du système physique et le calcul mathématique.

3. La méthode d'homogénisation des grandeurs fondamentales complétée avec les résultats des mesures expérimentales, permet d'établir des relations quantitatives, la valeur du facteur numérique incluse.

L'analyse dimensionnelle générale peut constituer le fondament d'une nouvelle théorie concernant l'interprétation des données des expériences.

Reçue le 10 X 1969

Institut de Recherche du Ministère de l'Énergie Électrique, Bucarest

BIBLIOGRAPHIE

1. Adams Mc. W. A., *Transmission de la chaleur*; Ch. *V, Analyse dimensionnelle.* Dunod, Paris, 1964, pp. 140—157. (trad. de l'anglais).
2. Alfio di Bella, *Dinamica de la nave*; Vol **1**, Cap. *VIII, Il principio di similitudine, il principio di omogenita e le prove dei modelli.* Briano — Editore, Genova, 1951, pp. 279—332.
3. Bridgman P. W., *Dimensional Analysis.* Rev. ed., sixth print., Yale University Press, New Haven; Geoffrey Cumberlege, London, 1949.
4. Esnault-Pelterie R., *L'analyse dimensionnelle.* Ed. F. Rouge, Lausanne, 1946.
5. Кирпичев В. М., *Анализ размерностей.* Изв. АН СССР, ОТН, 1953, *9*, стр. 1330—1340.
6. Langhaar L. H., *Analyse dimensionnelle et théorie des maquettes.* Dunod, Paris, 1956 (trad. de l'anglais).
7. Meldahl A., *Über homogengeschriebene Gleichungen, Massysteme und Dimensionsanalyse.* BBC Nachrichten, 1961, *6*, S. 319—323.

8. Palacios J., *Analyse dimensionnelle*. Gauthier Villars, Paris, 1960 (trad. de l'espagnol).
9. Staicu I. C., *Teorema fundamentală a analizei dimensionale generale*. St. şi cerc. şt., Fiz. şi şt. tehn., Acad. R.P.R., filiala Iaşi, 1962, *2*, pp. 159–172.
10. Staicu I. C., *Legea valorilor minime, întregi, pozitive în analiza dimensională generală*. Bul. şt. şi tehnic Inst. polit. Timişoara, 1967, **12** (**26**), *2*, pp. 393–401.
11. Staicu I. C., *Legea omogenizării progresive în analiza dimensională generală*. Bul. şt. şi tehnic Inst. polit. Timişoara, 1969, **14**, (**28**) *2*, pp. 469–478.
12. Staicu I. C., *Analiza dimensională generală*. Bul. Inst. polit. Bucureşti, 1968, **XXX**, *2*, pp. 31–44.

CONTRIBUŢII LA DEZVOLTAREA ANALIZEI DIMENSIONALE GENERALE

(Rezumat)

Analiza dimensională restrînsă, utilizată în prezent, prezintă posibilităţi limitate privind stabilirea de relaţii raţionale; pentru un mare număr de sisteme fizice ea poate indica numai forma generală a relaţiilor.

Cu ajutorul analizei dimensionale generale se pot stabili relaţii raţionale pentru toate sistemele fizice, independent de numărul mărimilor utilizate pentru descrierea lor. Ea permite verificarea relaţiilor stabilite prin alte metode, poate seconda sau înlocui metoda analitică de studiu, conducînd la stabilirea de noi relaţii cantitative.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 532.59

STEEPEST DESCENT AND THE MERGING OF SEVERAL WAVES [1])

BY

CRAIG COMSTOCK

1. Introduction

In studying the problem of wave propagation in various media the solution is often written as an inverse Fourier transform. If the problem is somewhat complex the transform must often be evaluated by the methods of steepest descent or stationary phase. In this paper we wish to investigate a problem which can arise in the use of these methods, namely the case where the integrand has several saddle points at approximately the same point. The situation we have in mind is one where several waves are interacting to give some form of cancellation.

A case of two waves interacting, of the kind we have in mind, has been thoroughly studied by Ursell [7]. The particular case he considers is the Kelvin ship wave problem, where in an arc of angle 39 1/2 degrees astern of a ship there are two waves. At an angle of 19 3/4 degrees either side of the stern line the two waves merge in a strange fashion, and outside this angle there are no waves. Ursell, following previous work by Chester, Friedman and Ursell [2]), showed that this phenomenon can be adequately described by the use of a modification of the method of steepest descent, which is now briefly described.

In the methods of steepest descent or stationary phase one is interested in evaluating integrals of the form

$$F(\lambda) = \int_c g(z) \exp\,[\lambda f(z)]\,dz, \tag{1.1}$$

where the path c is sufficiently long (compared to something) to be considered infinite, and λ is large. The procedure is to look for points z_0 in the complex z plane such that $f'(z_0) = 0$. The path c is then deformed to pass through the points z_0 (if this can be done) so that the major contribution to the integral is given by the values of the integrand near z_0.

---

[1]) This research was partially supported by NASA Grant NSG *134*—61.

[2]) See also Friedman [5].

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

In this way the exponential is given essentially by

$$\exp\{\lambda f(z)\} \approx \exp\lambda\left[f(z_0) + \frac{f''(z_0)}{2}(z-z_0)^2\right]. \tag{1.2}$$

In the ship wave problem there are two such points, whose location is dependent on the angle φ astern of the ship. (Thus $f = f(z;\varphi)$). However, as φ approaches the critical angle φ_0 of 19 3/4, the two saddle points z_0 approach each other and the second derivative in (1.2) vanishes. Thus at the critical angle φ_0 we have

$$\exp[\lambda f(z;\varphi_0)] \approx \exp\lambda\left[f(z_0;\varphi_0) + \frac{f'''(z_0;\varphi_0)}{3!}(z-z_0)^3\right]. \tag{1.3}$$

Thus the exponent is no longer a quadratic of the form $a + bx^2$ but a cubic of the form $a + cx^3$.

The question answered by Chester, Friedman and Ursell, and in more detail by Ursell was that of how to obtain one uniformly valid representation of the exponential which reduces to the two separated waves of the form (1.2) for $\varphi \sim 0°$ and which reduces to the single cubic (1.3) as $\varphi \to \varphi_0$. Their solution was that $f(z;\varphi)$ could be adequately represented in the entire region by

$$f(z;\varphi) \approx a + bx + x^3. \tag{1.4}$$

This is perhaps a bit surprising because the essential nature of both (1.2) and (1.3) is that the first order term is missing. They show that it is not only adequate but extremely convenient to use the form (1.4), since the integral (1.1) may be expressed directly in terms of the Airy functions Ai (b) and Bi (b).

Bleistein [1] has extended this work to the uniform expansion of the case where $f(z;\varphi)$ has several saddle points. His work is the logical extension of Chester, Friedman and Ursell. (His paper also includes much more than several saddle points. He also considers the finite domain problem and the problem of singularities in $g(t)$).

In this paper we consider a related, but different problem — the use of these descriptions to describe the merging of several waves.

2. Merging Waves

It is shown by Comstock [4] that the correct extension of the Airy function which represents several waves is

$$F(z) = \int_c \exp\left\{i\left[a_0 + a_1 t + a_2\frac{t^2}{2!} + a_3\frac{t^3}{3!} + \ldots + a_{n-2}\frac{t^{n-2}}{(n-2)!} + \frac{t^n}{n!}\right]\right\} dt. \tag{2.1}$$

The function $F(z)$ satisfies the differential equation

$$y^{(n-1)}(\ ) + a_{n-2}y^{(n-3)} + \ldots + a_3 y'' + a_2 y' + a_1 y = 0, \tag{2.2}$$

where the derivative is with respect to a_1, and if c is any path whose end points eventually follow a radial path to infinity in a sector such that t^n has positive imaginary part. The real axis is the limit of such a path in the sense that the axis is taken as the limit as $\varepsilon \to 0^+$ of a path from $r\exp[i(\pi + (-1)^n\varepsilon]$, where n is the exponent in t^n, to $r\exp(i\varepsilon)$. Then the

problem of representing several waves by (2.1) is reduced basically to the question of studying the real roots of the derivative of the polynomial in the exponent of the integrand of (2.1).

The use of (2.1) as the basic tool for an asymptotic expansion can be approached in several ways. One can try to obtain a uniformly valid approximation to a system of several waves simultaneously. This is basically the approach of Chester, Friedman and Ursell, and Bleistein. The idea proceeds basically as follows. Given that we have a system of several waves described by

$$W(z, r) = \int_c G(x) \exp[\mathrm{i}\, z f(x, r)]\,\mathrm{d}x, \tag{2.3}$$

where $\partial f/\partial x$ has several real zeros, which depend on r and c is some path deformable to the real axis, we ask how we can uniformly write $W(z)$, asymptotically for large z, as a series of terms involving (2.1) and its derivatives, taking (2.1) as a known function. The answer obtained by Chester, Friedman and Ursell for two waves was that the desired representation could be obtained by choosing the coefficients in (2.1) so that the zeros of $\partial f/\partial x$ corresponded to the zeros of the derivative of the polynomial $a_0 + a_1 t + t^3/3$.

In this manner the implicit change of variables from x to t, as given by

$$z f(x, r) = a_0(r) + a_1 t + \frac{t^3}{3}, \tag{2.4}$$

is a one-to-one change of variables uniformly for all x and t, which they showed in detail.

It is fairly clear that for the case of n nearby saddle points an appropriate change of variables is given by

$$z f(x, r) = a_0(r) + a_1 t + \frac{a_2 t^2}{2} + \ldots + \frac{a_{n-1}}{n-1} t^{n-1} + \frac{t^{n+1}}{n+1}, \tag{2.5}$$

where the change of variables would be uniformly one-to-one if the coefficients in (2.5) were chosen so that the zeros of $\partial f/\partial x$ would agree with the zeros of the polynomial

$$t^n + a_{n-1} t^{n-2} + \ldots + a_2 t + a_1 = 0. \tag{2.6}$$

Since the $n + 1$ coefficients of (2.6) are subject to n requirements, one may be selected as convenient. The instinctive (from (1.2)) reaction would be to choose $a_1 = 0$. However, to obtain a differential equation such as (2.2), the coefficient of t on (2.5) may not be taken zero, for the purpose of evaluating of the resultant integral it is much more expedient to take the coefficient a_n to be zero. (This accounts for equations (1.4) and (2.4)).

Given the zeros of f it is a straightforward exercise to compute the coefficients of (6), simply by multiplying out the polynomial product $\prod_{i}^{n}(t - f_i)$, where f_i are the zeros of f. The proof that (2.5) is locally a one-to-one transformation is given by Levinson [6]. That the resultant expansion is then a uniform expansion is given by Bleistein.

There is, however, an inherent disadvantage in using the approach of Chester, Friedman and Ursell from the standpoint of relating the expansions thus obtained to the properties of the original function $f(x, r)$. First, for widely separated saddle points, the usual expression for $W(r)$ is in terms of the sum of several integrals, whereas only one integral is obtained (to first order) in this uniform approach. Second, the usual steepest descent methods give the answers directly in terms of the second (or higher) derivatives of f *at each saddle point.* This uniform approach gives the answers directly in terms of the values of f only, at several different points. While it is possible to then derive expressions for the various derivatives, the calculations are tedious.

For the purpose of studying the wave behavior as the waves merge it is more convenient to adopt a non-uniform approach. In the vicinity of n merging saddle points the ideas of the uniform approach show that the function f must be approximated by an $(n + 1)^{\text{th}}$ order polynomial. The question is how to chose the coefficients. The uniform approach is to fit the slope of the polynomial to that of f at n points. We chose instead to match one point as well as possible, by matching the Taylor series expansion. We may thus study the behavior of that particular wave.

Let the saddle point be at the origin $x = 0$. Then we have

$$zf(x, r) = z\left[f(0) + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \dots\right]. \tag{2.7}$$

We wish to approximate this by

$$g(t, r) = a_0 + a_1(t - t_0) + \dots + \frac{a_{n-1}}{n-1}(t - t_0)^{n-1} + \frac{(t-t_0)^{n+1}}{n+1}. \tag{2.8}$$

Our approximation procedure is to choose the variable t, the expansion point t and the coefficients a_n to match the first n terms of (2.7) exactly. Expanding (2.8) and equating like powers, the coefficients of t^{n+1} and t^n give

$$t \approx \frac{\sqrt[n+1]{xf^{(n+1)}(0)}}{n!}x, \tag{2.9}$$

$$t_0 = \frac{\sqrt[n+1]{x}}{n!}\frac{f^{(n)}(0)}{[f^{(n+1)}(0)]^{n/(n+1)}}. \tag{2.10}$$

The expressions for the coefficients a_i are more complicated. We note that for a_0 we have

$$a_0 = zf(0) + a_1 t_0 - a_2 t_0^2 + \ldots + \frac{(-1)^{n+1}}{n+1} t_0^{n+1}. \tag{2.11}$$

Thus from (2.10) we see that if the nth derivative vanishes, $t_0 = 0$ and so (2.11) reduces to the usual simple form $a_0 = zf(0)$. It is clear that the coefficients a_n can be computed iteratively and thus any degree polynomial can be solved for. We exhibit these coefficients explicitly for $n = 3$.

$$\begin{cases} a_2 = 3\left(\dfrac{z}{3!}\right)^{1/2} [2f''f^{(\mathrm{IV})} - (f''')^2](f^{(\mathrm{IV})})^{-6/4}, \\ a_1 = 2\left(\dfrac{z}{3!}\right)^{3/4} [3f''f^{(\mathrm{IV})} - (f''')^2] f'''(f^{(\mathrm{IV})})^{-9/4}, \\ a_0 = z\left\{ f(0) + \dfrac{1}{8}\dfrac{(f''')^2}{(f^{(\mathrm{IV})})^3} [4f''f^{(\mathrm{IV})} - (f''')^2] \right\}. \end{cases} \tag{2.12}$$

Thus the study of (2.3), to first order, reduces to the study of (for these waves)

$$\begin{cases} h(z) = \displaystyle\int \exp\left[\mathrm{i}\left(a_0 + a_1 t + a_2 \frac{t^2}{2} + \frac{t^4}{4} \right) \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \right] \mathrm{d}t \approx \\ \qquad \approx \left(\dfrac{3!}{zf^{(\mathrm{IV})}} \right)^{1/4} \exp(\mathrm{i}\, a_0) \displaystyle\int \exp\left[\mathrm{i}\left(a_1 t + \frac{a_2}{2} t^2 + \frac{t^4}{4} \right) \right] \mathrm{d}t. \end{cases} \tag{2.13}$$

The problem is then to evaluate the integral in (2.13). A closed form solution is not known to the author. First we note that the integrand is a function of two parameters (and for n waves $n - 1$ parameters). These are not independent parameters, but according to (12) are successively smaller functions of z. If, however, the coefficients a_i are treated as independent, then by differentation with respect to a_1 the problem may be reduced to finding the solutions to the differential equation (2.2). These solutions are not tabulated but the expansion of the solutions in series is a classical and straight-forward problem in the theory of differential equations. Rather than do that problem in its complete generality, we note that certain special cases of interest can be directly evaluated.

First we note that if $f''(0)$ and $f'''(0)$ are both zero, that is the three waves have merged, then we have $a_1 = a_2 = 0$, $a_0 = zf(0)$ and thus we have the expected answer,

$$h(z) \approx c\left(\frac{3!}{zf^{(\mathrm{IV})}(0)} \right)^{1/4} \exp[\mathrm{i}zf(0)], \tag{2.14}$$

where c is the constant $\left(=\frac{1}{2}\left(\frac{4}{i}\right)^{1/4}\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)\right)$ gotten by evaluating $\int \exp\frac{it^4}{4}\,dt$, in terms of the gamma function.

For sufficiently small $f''(0)$ and $f'''(0)$ (measured against powers of z according to (2.12)) we may evaluate

$$F(z)=\int \exp\left[i\left(a_1 t+\frac{a_2}{2}t^2+\frac{t^4}{4}\right)\right]dt \tag{2.15}$$

by

$$F(z)\approx\int\left(1+ia_1 t-\frac{a_1^2 t^2}{2}+\ldots+\frac{ia_2 t^2}{2}+\ldots\right)\exp\frac{it^4}{4}\,dt.$$

Letting $it^4/4=-u$, then

$$F(z)\approx\frac{1}{2}\left(\frac{4}{i}\right)^{1/4}\left[\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)+\frac{(-4i)^{5/4}}{4}a_1\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)+\frac{(-4i)^{3/2}}{8}(a_2+ia_1^2)\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)+\ldots\right].$$

We have then for sufficiently small f'' and f''',

$$\begin{aligned}h(z)\approx\frac{1}{2}\left(\frac{4!}{izf^{(IV)}}\right)^{1/4}\exp(ia_0)\Bigg\{&\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)-8\left(\frac{+izf^{(IV)}}{4!}\right)^{3/4}\frac{[3f''f^{(IV)}-(f''')^2]}{(f^{(IV)})^3}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)f'''-\\&-6\left(\frac{+izf^{(IV)}}{4!}\right)^{1/2}[2f''f^{(IV)}-(f''')^2]\frac{\Gamma(3/4)}{(f^{(IV)})^2}-\\&-32\left(\frac{+izf^{(IV)}}{4!}\right)^{3/2}[3f''f^{(IV)}-(f''')^2]^2\frac{(f''')^2\Gamma(3/4)}{(f^{(IV)})^6}+\ldots.\Bigg\}.\end{aligned} \tag{2.16}$$

For the case $f''(0)=0$ then (2.16) reduces to

$$\begin{aligned}h(z)\approx\frac{1}{2}\left(\frac{4!}{izf^{(IV)}}\right)^{1/4}\exp(ia_0)\Bigg\{&\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)+6\left[\frac{i(z^{1/4}f''')^4}{4!(f^{(IV)})^3}\right]^{1/2}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)+\\&+8\left[\frac{i(z^{1/4}f''')^4}{4!(f^{(IV)})^3}\right]^{3/4}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)++\ldots\Bigg\}.\end{aligned} \tag{2.17}$$

It is clear that the approach to the strictly merged case goes as a power of the ratio $(z^{1/4}f''')^4/(f^{(IV)})^3$. And from (2.12) the expression for a_0 depends also upon this ratio. This is our measure of smallness referred to above. If f''' tends to zero fast enough so that this ratio remains less than 1 as z gets large then (2.17) is an adequate approximation.

On the other hand, consider the case where two saddle points approach the third symmetrically so that $f'''(0)=0$ when f is expanded about the third point. Then (2.16) reduces to

$$h(z) \approx \frac{1}{2}\left(\frac{4!}{izf^{(IV)}}\right)^{1/4} \exp[izf(0)]\left[\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) - 12\left(\frac{iz(f'')^2}{4!\,f^{(V)}}\right)^{1/2}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) + \ldots\right]. \tag{2.18}$$

In contrast to the previous case where $f''' = o(z^{-1/4})$ for an adequate approximation, we need $f'' = o(z^{-1/2})$. Also, for real values of $f^{(n)}$, the initial correction to the strictly merged value was independent of the sign of f''' in the previous case. For this case the correction depends upon the sign of f''. In obtaining (2.16), (2.17) and (2.18) we have ignored a correction which can be significant. We have taken, in (2.13), $dx/dt = 1$. According to Levinson's theorem, we have $x = t + t^2 g(t)$, where $g(t)$ is analytic. Thus

$$\frac{dx}{dt} = 1 + \alpha_1 t + \ldots . \tag{2.19}$$

This induces in (2.13) additional additive terms of the form

$$\int \alpha_n t^n \exp\left[i\left(a_1 t + \frac{a_2}{2}t^2 + \frac{t^4}{4}\right)\right]dt = i^n \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial a_1^n}\int \exp\left[i\left(a_1 t + \frac{a_2}{2}t^2 + \frac{t^4}{4}\right)\right]dt. \tag{2.20}$$

Each of the partial derivatives in (20) are of the same order in z, so the magnitude of the correction depends on the coefficient α_n from (2.19), which involves solving the implicit formula given by equating (2.7) and (2.8). No general answer van be given. For the quartic case considered here we can show

$$\alpha_1 \sim \frac{f^{(V)}}{[f^{(IV)}]^{5/4}}\frac{1}{\sqrt[4]{z}}.$$

It is apparent that the higher terms are of the form $(\sqrt[4]{z})^{-n}$ and thus affect only the higher order terms in (2.17) and (2.18). Lacking a general formula to make such a calculation we omit doing any further special cases.

We now consider what happens if the saddle points are not too close. We may evaluate (2.13) itself by a simple saddle point method. Let

$$k(t) = a_1 t + a_2\frac{t^2}{2} + \frac{t^4}{4}. \tag{2.21}$$

Then the saddle points of $k(t)$ are at

$$a_1 + a_2 t + t^3 = 0. \tag{2.22}$$

Using standard methods for solving a cubic we see that the nature of the roots depend upont the sign of the discriminant

$$D = \frac{a_1^2}{4} - \frac{a_2^3}{27} = \left(\frac{z}{3!}\right)^{3/2}(f^{(IV)})^{-5/2}[8f''f^{(IV)} - 3(f''')^2](f'')^2. \tag{2.23}$$

If the quantities in (2.23) are real, then it is well known (see any algebra text) that (2.22) has 3 real unequal roots if $D < 0$, three real roots — at least two of which are equal — if $D = 0$ and one real root (2 complex) if $D > 0$. A complex root gives an exponentially varying solution. The quantity (2.21) represents an expansion of $f(t)$ about one of the three waves. Thus initially we must have $D < 0$. One of these three roots represents the point about which the expansion is made, and accurately represents the wave in question. As shown in the case of two waves in Comstock [3], the other two roots represent the other two waves, much less accurately. At the merging we have f'' and f''' both vanishing and thus D vanishes. We may ask what happens after the merging. The answer depends upon whether the derivatives change sign or not. Curiously enough, a change in sign of f''' alone does not, from (2.23), change the nature of the results. There are still 3 real roots. It is the sign of f'' and the relative magnitudes of f'' and f''' which determine whether ,,after'' the merging there will be three waves or one. Since

$$k(t_0) = \frac{1}{4} t_0 (3a_1 + a_2 t_0), \tag{2.24}$$

then as long as any of the saddle points are on the real axis, that axis is a path of stationary phase. If two of the saddle points are complex, then the major contribution to the integral is just from the one real root and there is just one wave. By tracing the roots through zero one can determine which of the waves survives. In this case

$$h(z) \approx \left(\frac{3!}{zf^{(IV)}}\right)^{1/4} \exp\left[i\left(a_0 + \frac{3}{4} a_1 t_0 + \frac{1}{4} a_2 t^2\right)\right] \sqrt{\frac{-2i\pi}{a_2 + 3t_0^2}}, \tag{2.25}$$

where t_0 is the real solution of (2.22). Since a_2 and t_0^2 both behave as $\sqrt{z}$ then (25) behaves as $(\sqrt{z})^{-1}$, as expected.

We have seen how, after the merging of the three waves, there may emerge one wave or three, depending upon the values of the derivatives of f near the merger point.

If D does not change sign at the merging point, then all three waves survive. However, there may be an interchange of energy. One can trace the three waves by following the roots through the zero. The necessary formulas to do so are given below in (2.26). One must remember that only one of the roots represents accurately the amplitude of the wave, since the expansion is about one of the waves.

Is it possible that no wave will emerge? For this to happen, all three roots of (2.22) must be complex. This can happen only if the coefficients of (2.22) are complex. Since the formula (2.25) is valid for any of the saddle points, we look at *it*. The combination of the coefficients a_i and the saddle

point t_0 in the exponent are such that the exponent is proportional to z. Thus while a change in sign of z makes a_i complex, it still does not make the exponent complex. Complex values of the derivatives of f are sufficient. It is unlikely, however, that this would happen. Thus one would not expect a complete cancellation of all of the waves.

To see in more detail the behavior for the waves, one needs the complete formulae for the saddle point. We give them here.

$$
(2.26)\quad \begin{cases} A = \sqrt[4]{z/3!}\,(f^{(\mathrm{IV})})^{-3/4}\sqrt{f'''[3f''f^{(\mathrm{IV})}-(f''')^2]}+f''f^{(\mathrm{IV})}\,\big/\sqrt{8f''f^{(\mathrm{IV})}-3(f''')^2}, \\ B = \sqrt[4]{z/3!}\,(f^{(\mathrm{IV})})^{-3/4}\sqrt{f'''[3f''f^{(\mathrm{IV})}-(f''')^2]}-f''f^{(\mathrm{IV})}\,\big/\sqrt{8f''f^{(\mathrm{IV})}-3(f''')^2}, \\ t_0 = A+B,\ -\left(\frac{A+B}{2}\right)+\left(\frac{A-B}{2}\right)\mathrm{i}\sqrt{3}, \\ -\left(\frac{A+B}{2}\right)-\left(\frac{A-B}{2}\right)\mathrm{i}\sqrt{3}. \end{cases}
$$

These formulae are sufficiently complicated that an analysis for general functions f is not particularly valuable. We have discussed those aspects which are readily amenable to discussion, and have indicated how one might study the merging of several waves. We leave the further details to a reader who has a specific case to investigate.

Received the 5 IX 1968

Pennsylvania State University, U.S.A.

REFERENCES

1. Bleistein N., *Uniform Asymptotic Expansions of Integrals with many Nearby Stationary Points and Algebraic Singularities.* J. Math. Mech., 1967, **17,** pp. 533–560.
2. Chester C., Friedman B., Ursell F., *An Extension of the Method of Steepest Descents.* Proc. Camb. Phil. Soc., 1957, **53,** pp. 599–611.
3. Comstock C., *Asymptotic Expansions in Differential Equations,* Section *12.* Lecture Notes (1966), Penn. State University (to be published).
4. Comstock C., *Steepest Descent and the Merging of Several Waves.* IRL Report Nr. *303,* Ionosphere Research Lab., Penn. State University, 1967.
5. Friedman B., *Stationary Phase with Neighboring Critical Points.* SIAM J., 1959, **7,** pp. 280–289.
6. Levinson N., *Transformation of an Analytic Function of Several Variables to a Cannonical Form.* Duke Math. J., 1961, **28,** pp. 345–353.
7. Ursell F., *Integrals with a Large Parameter. The Continuation of Uniformly Asymptotic Expansions.* Proc. Camb. Phil. Soc., 1965, **61,** pp. 113–128.

METODA FAZEI STAŢIONARE ŞI INTERACŢIUNEA DINTRE MAI MULTE UNDE

(Rezumat)

Se studiază problema obţinerii unei descrieri aproximative a interacţiunii mai multor unde. Se presupune că structura undei este descrisă de o integrală complexă şi se urmăreşte obţinerea unei aproximaţii asimptotice. În baza cercetărilor lui U r s e l l se studiază proprietăţile asimptotice ale integralelor de forma $\int \exp[i\rho(t)]dt$, în care $\rho(t)$ este un polinom în t. Se obţin formule asimptotice explicite pentru un polinom de gradul patru.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 532.5

CONSIDÉRATIONS SUR L'ARBITRARIÉTÉ DES MOUVEMENTS POLYTROPIQUES D'UN FLUIDE IDÉAL

PAR

C. ACKER

1. L'intérêt pour les constructions aérodynamiques nous a amené à cette étude, qui sera d'ailleurs suivie à bientot aussi par une analyse des propriétés géométriques, cinématiques et dynamiques des mouvements polytropiques.

En considérant les mouvements polytropiques d'un fluide idéal, l'équation de l'état est

$$\tilde{p} = k\rho^{\chi},$$

où la pression $\tilde{p}$ et la densité ρ sont des fonctions qui dépendent du point M appartenant au domaine D occupé par le fluide et du temps t. On a aussi

$$k = \text{const.}, \quad 1 \leqslant \chi < 2;$$

la théorie cinétiques des gaz indique par exemple $\chi = 1{,}67$ pour les gaz monoatomiques, $\chi = 1{,}405$ pour les gaz biatomiques etc., ce qui correspond assez bien aux conditions techniques expérimentales. En tout cas $\chi = \text{const.}$ lorsqu'il s'agit d'un système monophasique dont la structure atomique de la molécule reste la même à tout les point du domaine D. Rappelons aussi qu'on a $\chi = 1$ pour un fluide parfait dont le mouvement est isoterme.

En ce qui suit, les conditions géométriques, cinématiques et dynamiques sous les quelles se développe le mouvement, seront rassemblées, en constituant un système différentiel extérieur du mouvement polytropique d'un fluide idéal.

2. Si nous considérons un repère local triorthogonal $T(M\,;\, I_1, I_2, I_3)$ ayant son origine à un point M quelconque de D et dont le vecteur unité

I_3 est égal à $\bar{v}/v$ ($\bar{v}$ est la vitesse), en rapportant le mouvement du fluide à ce repère, le système différentiel extèrieur de l'écoulement polytropique (que nous avons utilisé) est le suivant[1]:

$$(Z)\quad \begin{cases} (1) & p = p_i\omega^i + p_t\mathrm{d}t, \\ (2) & q = q_i\omega^i + q_t\mathrm{d}t, \\ (3) & r = r_i\omega^i + r_t\,\mathrm{d}t, \\ (4) & \mathrm{d}p = [r, q], \\ (5) & \mathrm{d}q = [p, r], \\ (6) & \mathrm{d}r = [q, p], \\ (7) & \mathrm{d}\omega^1 = -[\omega^2, r] + [\omega^3, q], \\ (8) & \mathrm{d}\omega^2 = [\omega^1, r] - [\omega^3, p], \\ (9) & \mathrm{d}\omega^3 = -[\omega^1, q] + [\omega^2, p], \\ (10) & v(q_t + vq_3) - \Phi_1 = -k\chi\rho^{\chi-2}\rho_1, \\ (11) & v(p_t + vp_3) + \Phi_2 = k\chi\rho^{\chi-2}\rho_2, \\ (12) & v_t + vv_3 - \Phi_3 = -k\chi\rho^{\chi-2}\rho_3, \\ (13) & \rho_t + v\rho_3 + \rho[v_3 + v(q_1 - p_2)] = 0, \\ (14) & \mathrm{d}v = v_i\omega^i + v_t\mathrm{d}t, \\ (15) & \mathrm{d}\rho = \rho_i\omega^i + \rho_t\mathrm{d}t, \end{cases}$$

---

[1]) V. le système différentiel extérieur du mouvement barotrope général ([1], p. 16). Soit l'espace des 4 paramètres suivants: les coordonnées d'un point quelconque du domaine occupé par le fluide et le temps t; si à un déplacement élémentaire dans cet espace, la variation du premier ordre du repère T est donnée par

$$\mathrm{d}\bar{M} = \omega^i I_i, \quad \mathrm{d}I_i = \omega_i^j I_j = \bar{\omega} \times I_i, \qquad (i, j = 1, 2, 3),$$

où

$$\bar{\omega} = pI_1 + qI_2 + rI_3, \quad (p = \omega_2^3 = -\omega_3^2, \quad q = \omega_3^1 = -\omega_1^3, \quad r = \omega_1^2 = -\omega_2^1)$$

et

$$p = p_i\omega^i + p_t\mathrm{d}t, \qquad q = q_i\omega^i + q_t\,\mathrm{d}t, \qquad r = r_i\omega^i + r_t\mathrm{d}t,$$

et si les opérateurs grad, div, $(\bar{v}\nabla)$ seront exprimés à l'aide des produits extérieurs spéciaux de S. S. Bucheguénce et Gh. Gheorghiev, alors la signification de chaque équation du système (Z) se dégage facilement.

où Φ_i, ρ_i $(i = 1, 2, 3)$, sont les projection de la force massique $\bar{\Phi}$ et du vecteur gradρ sur les axes du repère T.

Les équations (1) ... (3) sont les relations entre les projections du vecteur Darboux appartenant au repère T et les formes Pfaff indépendantes ω^1, ω^2, ω^3, dt; les équations (4) ... (9) sont les équations de la structure d'un espace euclidéen à trois dimensions E_3; (10) ... (12) proviennent de l'équation d'Euler $\bar{a} = \bar{\Phi} - \frac{1}{\rho} \text{ grad } \tilde{p}$ par l'élimination de la pression $\tilde{p}$ à l'aide de l'équation de l'état $\tilde{p} = k\rho^\chi$; (13) est l'équation de la continuité; enfin (14), (15) sont des relations entre les fonctions inconnues qui interviennent dans les équations précédentes.

Lorsque nous considérons les mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires, les formes linéaires ω^1, ω^2, ω^3, dt du système (Z) sont indépendantes, toutes les autres formes extérieures de ce système appartenant à l'anneau grassmannien $G(\omega^1, \omega^2, \omega^{2)}, dt)$.

Les variétés intégraux à 4 dimensions du système (Z) sur les quelles on a $[\omega^1, \omega^2, \omega^3, dt] \neq 0$[2]) peuvent être interprétées comme des mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires et elles permettent l'étude de ces mouvements; l'arbitrariété de ces variétés indique celle des mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires.

Pour établir l'existence et l'arbitrariété des variétés intégraux à 4 dimensions du système (Z) lui on a cherché l'involution. Lorsque le système (Z) sera rendu fermé, l'ensemble des fonctions inconnues du système (Z') fermé comprendra seulement les fonctions inconnues v, v_i, v_t, ρ, ρ_i, ρ_t, Φ_i, p_i, p_t, q_i, q_t, r_i, r_t, $(i = 1, 2, 3)$, dépendantes du point M et du temps t.

Sans faire appel au prolongement du 2-ème ordre, cette méthode nous a permis d'établir quelques théorèmes concernant l'existence et l'arbitrariété des mouvements polytropiques d'un fluide idéal, que nous présentons ci dessou.

3. Théorème général d'existence. *L'ensemble des mouvements d'un fluide idéal comprend une classe de mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires, qui dépend de 5 fonctions arbitraires de 3 arguments* (par exemple v_3, ρ_3, p_3, q_3, r_3), *si les projections de la force massique* $(\bar{\Phi})$ *sur les axes du repère T sont des fonctions données; si n fonctions de l'ensemble* (Φ_1, Φ_2, Φ_3) *seront prescrites, alors la classe précédente dépendra de 3 — n fonctions arbitraires de 4 arguments.*

Observation. Si le vecteur unité I_2 sera élu normal au cône local des vitesses, alors $dI_3|_{\omega^1 = \omega^2 = \omega^3 = 0}$ aura la direction de I_1, c'est-à-dire si

$$dI_3|_{\omega^1 = \omega^2 = \omega^3 = 0} = (q_t I_1 - p_t I_2)dt,$$

on aura $p_t = 0$.

---

[2]) $[\omega^1, \omega^2, \omega^3, dt]$ est le produit extérieur des formes ω^1, ω^2, ω^3, dt.

Si de plus le vecteur I_2 sera stationnaire, alors $\mathrm{d}I_2|_{\omega^1 = \omega^3 = \omega^3 = 0} = 0$, c'est-à-dire si

$$\mathrm{d}I_2 \,|_{\omega^1 = \omega^2 = \omega^3 = 0} = (-r_t I_1 + p_t I_3)\mathrm{d}t,$$

on aura de plus $r_t = 0$.

Donc les conditions

$$r_t = 0, \qquad p_t = 0 \tag{16}$$

caractérisent les mouvements instationnaires admettant un champ stationnaire de vecteurs unités orthogonal au champ instationnaire des vitesses, qui pourra nous définir une variété W associée au mouvement du fluide.

Sans faire appel au prolongement du 2-ème ordre, l'involution que nous avons établi pour le système (Z) complété par les équations (16), nous permet de présenter le suivant

Théorème d'existence du mouvement (d'un processus de transformation) polytropique d'un fluide idéal qui admet une variété W. *L'ensemble des mouvements* (transformations) *polytropiques d'un fluide idéal comprend une classe de transformations polytropiques admettant une variété W, cette classe dépendant de 2 fonctions arbitraires de 4 arguments* (par exemple Φ_3, Φ_1), *si les forces massiques ne sont pas prescrites ; si la projection Φ_3* (ou Φ_1) *de la force massique est donnée, alors la classe précédente dépend de 1 fonction arbitraire de 4 arguments, et si tous les deux projections Φ_3, Φ_1 de la force massique sont données, cette classe dépend de 5 fonctions arbitraires de 3 arguments.*

Si la variété W est holonôme, c'est à dire si elle représente une famille uniparamétrique de surfaces, alors l'équation $\omega^2 = 0$ est complètement intégrable, ce qui revient à ce que

$$\mathrm{d}\omega^2 \equiv 0 \pmod{\omega^2}. \tag{17}$$

Les conditions (16) et (17) entraînent

$$r_3 + p_1 = 0. \tag{18}$$

Le système (Z) qui correspond à un processus de transformation (mouvement) polytropique d'un fluide idéal qui admet une variété W holonôme, comprendra donc de plus, aussi l'équation (18).

Sans faire appel au prolongement du deuxième ordre du système (Z) complété de la façon indiquée ci-dessus, nous avons établi le suivant

Théorème d'existence des mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires le long d'une famille uniparamétriques de surfaces. *L'ensemble des transformations polytropiques d'un fluide idéal comprend une classe*

de mouvements le long d'une famille uniparamétriques de surfaces, qui dépend de 2 fonctions arbitraires de 4 arguments (par exemple Φ_3, Φ_1), *si les forces massiques restent quelconques; si* Φ_3 *ou* Φ_1 *sont données, alors cette classe dépend de 1 fonction arbitraire de 4 arguments, et si les deux projections* Φ_3, Φ_1 *de la force massique sont prescrites, alors la classe précédente dépend de 4 fonctions arbitraires de 3 arguments.*

Considérons enfin le cas où W est une famille de plans parallèles. Pour les mouvements qui admettent une telle variété on a $dI_2 = 0$, c'est-à-dire

$$-rI_1 + pI_2 = 0,$$

ce qui entraîne

$$r_i,\ r_t,\ p_i,\ p_t = 0, \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{19}$$

Pour les mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires le long d'une famille de plans parallèles, le système (Z) comprendra donc les équations (1)...(15) aussi que les équations (19).

L'involution du système (Z') respectif, qui est assez facile à être établie, nous permet d'ennoncer le suivant

Théorème d'existence des mouvements polytropiques tridimensionels instationnaires d'un fluide idéal, le long d'une famille de plans parallèles. *L'ensemble des transformations polytropiques tridimensionels instationnaires d'un fluide idéal, comprend une classe de mouvements le long d'une famille de plans parallèles, qui dépend de 2 fonctions arbitraires de 4 arguments* (par exemple Φ_3, Φ_1), *lorsque les forces massiques restent quelconques; si* Φ_3 (ou Φ_1) *est donnée, alors cette classe dépend de 1 fonction arbitraire de 4 arguments, et si les deux projections* Φ_3, Φ_1 *sont données, la classe précédente dépend de 3 fonctions arbitraires de 3 arguments.*

4. Observation. Lorsqu'il s'agit du mouvement isoterme d'un fluide parfait l'équation de l'état sera

$$\tilde{p} = k\rho,$$

ce qui n'entraîne aucune modification dans les résultats précédents.

Reçue le 21 II 1970

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mécanique Théorique

BIBLIOGRAPHIE

1. Acker C., *Écoulements barotropes instationnaires ayant associée une variété de cônes de l'espace* E_3. An. Univ. Timişoara, 1968, **VI**.
2. Acker C., *Mouvements barotropes non-stationnaires d'un fluide idéal.* An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, 1968, **XIV**, 2.

3. Acker C., *Considérations sur l'existence et l'arbitrariété des mouvements adiabatiques d'un fluide idéal, le long d'une famille de plans parallèles.* Bull. Soc. Sci. de Bretagne, 1969, *44*, *1—2*.

4. Carafoli E., *Aerodinamica vitezelor mari.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1957.

CONSIDERAŢIUNI ASUPRA ARBITRARIETĂŢII MIŞCĂRILOR POLITROPICE ALE UNUI FLUID IDEAL

(Rezumat)

Se utilizează teoria sistemelor diferenţiale exterioare a lui E. Cartan pentru a investiga arbitrarietatea diferitelor procese de transformare politropică a unui fluid ideal.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. Ç. 538.4

ON THE EFFECT OF THE VARIABLE SUCTION AND INJECTION ON THE HYDROMAGNETIC FLOW BETWEEN TWO PLATES

BY

SHISHIR KUMAR DUBE

1. Introduction

Suryaprakasarao [1] discussed the flow with constant suction of viscous incompressible and electrically conducting fluid past an infinite porous flat plate in the presence of a uniform magnetic field when the free stream velocity oscillates in magnitude but not in direction. Singh [2] studied the same problem when the free stream velocity is a general time dependent function and Datta [3] has considered the slip phenomen. Recently Pop [4] extended the problem studied in [1] to the case of the periodic suction velocity.

In this paper an attempt is made to extend Pop's problem to the case of the flow between two parallel infinite porous flat plates with variable suction in the presence of a uniform transverse magnetic field when one of the plates is moving with constant velocity. It is assumed that the magnetic Prandl number of the fluid is so small that the induced electric currents do not affect the magnetic field, that is, the applied magnetic field is essentially undisturbed by the flow field.

We examine the effect of the variable suction velocity upon the hydromagnetic flow velocity and upon skin-friction. It is found that the velocity and the skin-friction increase with increasing suction.

2. Basic Equations

Let x' and y' be the coordinate measured along and perpendicular to the plates, h' — the distance between the plates, u' and v' — components of the velocity, t' — time, B_0' — the magnetic induction arising out of external magnetic field, σ' — the electrical conductivity of the fluid, ρ' — density, p' — pressure and ν — the kinematic coefficient of viscosity. Primed symbols denote dimensional quantities.

In the case of infinite plates the continuity and momentum equations have the forms

$$\frac{\partial v'}{\partial y'} = 0, \tag{2.1}$$

$$\frac{\partial v'}{\partial t'} = -\frac{1}{\rho'}\frac{\partial p'}{\partial y'}, \tag{2.2}$$

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} + v'\frac{\partial u'}{\partial y'} = \nu\frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} - \frac{\sigma' B_0'^2}{\rho'}u', \tag{2.3}$$

where flow field has been assumed to be independent of x'. In writting these equations, the secondary effect of magnetic induction is ignored [5]. We have also assumed that the electric field is zero; this seems to be a justifiable assumption since no external electric field is applied and the effect of polarization of the ionized field may be expected to be small if two dimensional conditions occur in the ionized layer [6]. In view of these assumptions, Maxwell's equations become superfluous.

In equation (2.3), all electromagnetic quantities are measured in electromagnetic system of units.

From equation (2.1) it is clear that v' is a function of time only. We consider v' in the form

$$v' = v_0'(1 + \varepsilon A e^{i\omega' t'}), \tag{2.4}$$

where ω' is the frequency, A — a real positive constant, ε — a small number such that $\varepsilon A \leqslant 1$ and v_0' is a non-zero negative constant representing mean suction velocity.

Introducing (2.4) into (2.2) and (2.3) we get for p and u the equations

$$p' = p_0' - i\varepsilon A y \rho' v_0' e^{i\omega' t'}, \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial u'}{\partial t'} + v_0'(1 + \varepsilon A e^{i\omega' t'})\frac{\partial u'}{\partial y'} = \nu\frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} - \frac{\sigma' B_0'^2}{\rho'}u', \tag{2.6}$$

where p_0' is the value of p' at $y = 0$.

The boundary conditions are

$$u' = U_0' \quad \text{for} \quad y' = 0; \qquad u' = 0 \quad \text{for} \quad y' = h'. \tag{2.7}$$

We introduce non-dimensional quantities defined in the folowing manner

$$\begin{cases} y = \dfrac{y'|v_0'|}{\nu}, \quad t = \dfrac{v_0'^2 t'}{4\nu}, \quad \omega = \dfrac{4\nu\omega'}{v_0'^2}, \\ u' = \dfrac{u'}{U_0'}, \quad M = \dfrac{4\nu\sigma' B_0'^2}{\rho' v_0'^2}, \quad H = \dfrac{h'|v_0'|}{\nu}. \end{cases} \tag{2.8}$$

With (2.8), equation (2.6) takes the non-dimensional form

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - (1 + \varepsilon e^{i\omega t})\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{M}{4}u - \frac{1}{4}\frac{\partial u}{\partial t} = 0, \tag{2.9}$$

and has to be solved under the boundary conditions

$$u = 1 \quad \text{for} \quad y = 0; \qquad u = 0 \quad \text{for} \quad y = h. \tag{2.10}$$

3. Method of Solution

For integration of equation (2.9) with the boundary conditions (2.10) we assume that

$$u = f_1(y) + \varepsilon e^{i\omega t} f_2(y). \tag{3.1}$$

Substituting (3.1) in equation (2.8) and comparing harmonic terms, neglecting coefficients of ε^2, we get the following system for the determination of functions f_1 and f_2:

$$\frac{d^2 f_1}{dy^2} - \frac{df_1}{dy} - \frac{M}{4}f_1 = 0, \tag{3.2}$$

$$\frac{d^2 f_2}{dy^2} - \frac{df_2}{dy} - \frac{(M + i\omega)}{4}f_2 = A\frac{df_1}{dy}, \tag{3.3}$$

subjected to the boundary conditions

$$f_1 = 1, \quad f_2 = 0 \quad \text{for} \quad y = 0; \quad f_1 = 0 = f_2 \quad \text{for} \quad y = h. \tag{3.4}$$

The solution (3.2) and (3.3) satisfying the boundary conditions (3.4) is

$$f_1(y) = -\frac{e^{y/2}}{\sinh(h\sqrt{1+M}/2)}\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right), \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned} f_2(y) = e^{y/2}\Bigg\{ & \frac{2iA\left[1 - \sqrt{1+M}\coth(h\sqrt{1+M}/2)\right]}{\omega \sinh(h\sqrt{1+M+i\omega}/2)} \times \\ & \times \sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M+i\omega}\right) + \\ & + \frac{2iA\sqrt{1+M}\sinh(y\sqrt{1+M+i\omega}/2)}{\omega \sinh(h\sqrt{1+M}/2)\sinh(h\sqrt{1+M+i\omega}/2)} - \\ & - \frac{2iA}{\omega \sinh(h\sqrt{1+M}/2)}\left[\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right) + \right. \end{aligned} \tag{3.6}$$

$$+\sqrt{1+M}\cosh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right)\Big]\Big\}.$$

The velocity of hydromagnetic flow is thus given by

$$u = -\frac{e^{y/2}}{\sinh(h\sqrt{1+M}/2)}\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right) +$$

$$+\frac{2i\varepsilon A e^{y/2}}{\omega\sinh(h\sqrt{1+M}/2)}\Big[\frac{\sinh(h\sqrt{1+M}/2)-\sqrt{1+M}\cosh(h\sqrt{1+M}/2)}{\sinh(h\sqrt{1+M+i\omega}/2)}\times$$

(3.7)

$$\times\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+Mi\omega}\right)+\frac{\sqrt{1+M}\sinh(y\sqrt{1+M+i\omega}/2)}{\sinh(h\sqrt{1+M+i\omega}/2)}-$$

$$-\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right)-\sqrt{1+M}\cosh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right)\Big].$$

Taking the real part we get

$$u = -e^{y/2}\frac{\sinh[(y-h)\sqrt{1+M}/2]}{\sinh(h\sqrt{1+M}/2)}+\frac{2\varepsilon A e^{y/2}}{\omega\sinh(h\sqrt{1+M}/2)}\times$$

$$\times\Big\{\frac{1}{\Delta}[\cos\omega t\cosh(\alpha h)\sin(\beta h)-\sin\omega t\sinh(\alpha h)\cos(\beta h)]\times$$

$$\times\{\sinh(\alpha(y-h))\cos(\beta(y-h))[\sinh(h\sqrt{1+M}/2)-$$

$$-\sqrt{1+M}\cosh(h\sqrt{1+M}/2)]+\sqrt{1+M}\sinh(\alpha y)\cos(\beta y)\}-$$

(3.8)

$$-\frac{1}{\Delta}[\cos\omega t\sinh(\alpha h)\cos(\beta h)+\sin\omega t\cosh(\alpha h)\sin(\beta h)]\times$$

$$\times\Big\{\cosh(\alpha(y-h))\sin(\beta(y-h))[\sinh(h\sqrt{1+M}/2)-$$

$$-\sqrt{1+M}\cosh(h\sqrt{1+M}/2)]+\sqrt{1+M}\cosh(\alpha y)\sin(\beta y)+$$

$$+\sin\omega t\Big[\sinh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right)+\sqrt{1+M}\cosh\left(\frac{y-h}{2}\sqrt{1+M}\right)\Big]\Big\},$$

where

$$\Delta = \sinh^2(\alpha h)\cos^2(\beta h)+\cosh^2(\alpha h)\sin^2(\beta h),$$

$$\alpha = \frac{1}{2^{3/2}}[\sqrt{(1+M)^2+\omega^2}+(1+M)]^{1/2}$$

and

$$\beta = \frac{1}{2^{3/2}} [\sqrt{(1+M)^2 + \omega^2} - (1+M)]^{1/2}.$$

The skin friction at the lower plate is given by,

$$\tau_\omega = \frac{\tau'_\omega}{\rho' U'_0 |v'_0|} = \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon A (1+M) \sin \omega t}{\omega} +$$

$$+ \frac{2\varepsilon A}{\Delta\omega \sinh (h\sqrt{1+M}/2)} \left\{ \left\{ \sqrt{1+M} + \cosh(\alpha h) \cos(\beta h) \times \right.\right.$$

$$\times \left[\sinh\left(\frac{h}{2}\sqrt{1+M}\right) - \sqrt{1+M} \cosh\left(\frac{h}{2}\sqrt{1+M}\right) \right] \Big\} \times$$

(3.9)

$$\times [\cosh(\alpha h) \sin(\beta h) (\alpha \cos \omega t - \beta \sin \omega t) -$$

$$- \sinh(\alpha h) \cos(\beta h) (\alpha \sin \omega t + \beta \cos \omega t)] -$$

$$- \sinh(\alpha h) \sin(\beta h) \left[\sinh\left(\frac{h}{2}\sqrt{1+M}\right) - \sqrt{1+M} \cosh\left(\frac{h}{2}\sqrt{1+M}\right) \right] \times$$

$$\times [\cosh(\alpha h) \sin(\beta h) (\alpha \sin \omega t + \beta \cos \omega t) +$$

$$+ \sinh(\alpha h) \cos(\beta h) (\alpha \cos \omega t - \beta \sin \omega t)] \Big\}.$$

4. Numerical Results

Curves have been drawn showing the variation of u with y for different values of parameters A and M.

The constants appearing in the value of u have been assumed to be $\omega t = \pi/2$, $\varepsilon = 1/2$, $\omega = 1$ and $h = 4$.

It is seen from Fig. 1 that the velocity increases as the suctionis increased (A is increased.) Allso the effect of magnetic field is to damp the velocity.

The values of skin-friction calculated from (3.9) are given below in Table 1 for different values of A and M.

Table 1

Skin-friction $\tau_\omega = \tau'_\omega / (\rho' U'_0 | v'_0 |)$

A \ M	0.0	1.0	2.0
0.0	−0.0098	−0.2122	−0.3679
1.0	−0.0106	−0.2192	−0.7787

A study of the table indicates that the effect of the variable suction and the magnetic field is to increase the skin-friction at the lower plate.

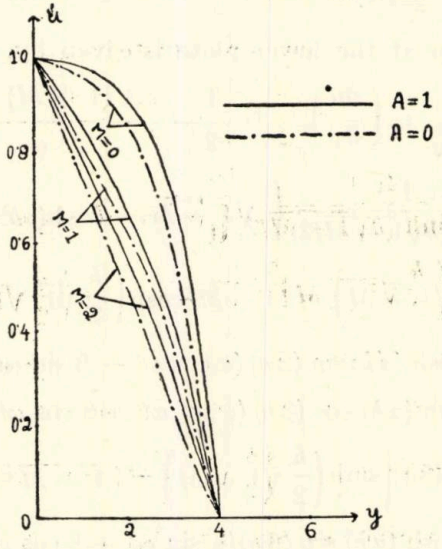


Fig. 1 — Variation of u with y.

Acknowledgment. I express my deep gratitude to Professor Ram Ballabh for his help and guidance in the preparation of this paper.

Received the 9 VIII 1968

Lucknow University, Lucknow, India

REFERENCES

1. Suryaprakasarao U., ZAMM, 1962, **42**, *4/5*, p. 133.
2. Singh D., J. Phys. Soc. Jap., 1963, **18**, *11*, p. 1676.
3. Datta S., J. Phys. Soc. Jap., 1966, **21**, *4*, p. 794.
4. Pop I., Bul. Inst. polit., Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4*, p. 173.
5. Rossow V. J., NACA Report, 1957, TN 3971.
6. Resler E. L., Sears W. R., J. Aero. Sc., 1958, **25**, p. 235.

ASUPRA EFECTULUI SUCŢIUNII ŞI INJECŢIEI VARIABILE ASUPRA CURGERII HIDROMAGNETICE ÎNTRE DOUĂ PLANE PARALELE

(Rezumat)

Se studiază curgerea unui fluid vîscos incompresibil şi conductibil, printre doi pereţi plan paraleli poroşi, cu sucţiune variabilă în prezenta unui cîmp magnetic transversal, atunci cînd unul din pereţi se mişcă uniform. Problema soluţionată extinde, printre altele, rezultate ale lui I. Pop [4].

Explicaţia figurilor

Fig. 1. Variaţia lui u cu y.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 538.4

ON THE ENERGY CONSERVATION LAW IN MAGNETOHYDRODYNAMICS

BY

I. MERCHES

1. Introduction

As it has been shown [1], the momentum equation for a compressible, inviscid, infinitely conducting fluid undergoing isentropic motion in an external electromagnetic field can be derived by using a special set of electromagnetic field potentials and an appropriate Lagrangian density. This has been done by making allowance for a variational principle.

As it is well known, any physical field is invariant with respect to a space-time symmetry transformation, i.e. a transformation which has the property of leaving the Lagrangian density as well as the equation of motion invariant in form [2], [3].

It is the aim of the present paper to derive the conservation theorem associated with the time symmetry transformation for the above given fluid, i.e. the equation of conservation of energy.

2. Basic Equations

The equations describing the behaviour of a compressible, inviscid, infinitely conducting fluid which undergoes isentropic motion in an external electromagnetic field are: Maxwell's equations [3]

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{1}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \tag{2}$$

$$\nabla \times (\mu_0^{-1} \mathbf{B} - \mathbf{P} \times \mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial t}(k_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}), \tag{3}$$

$$\nabla \cdot (k_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0; \tag{4}$$

Ohm's law

$$\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} = 0; \tag{5}$$

the equation of motion

$$\rho\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}\right] = -\nabla p + \mathbf{j} \times \mathbf{B}; \tag{6}$$

and the equation of state. In the above formulas, $\mathbf{E}$ is the electric field strength, $\mathbf{B}$ — the magnetic induction, $\mathbf{P}$ — the polarization, $\mathbf{v}$ — the fluid velocity, $\mathbf{j}$ — the conduction current density, k_0 — the permittivity, and μ_0 — the permeability of the medium.

The electric field strength $\mathbf{E}$ and the magnetic induction $\mathbf{B}$ can be expressed in terms of generalized electromagnetic potentials ψ and $\mathbf{M}$ as follows [1]:

$$\mathbf{E} = k_0^{-1}(\nabla \times \mathbf{M} - \mathbf{P}), \tag{7}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0\left(\nabla\psi + \mathbf{P} \times \mathbf{v} + \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right). \tag{8}$$

Supposing that the only external field acting on the fluid is the electromagnetic field, Hamilton's principle requires

$$\delta \iiiint L \, dx \, dy \, dz \, dt = 0, \tag{9}$$

where L is the Lagrangian density

$$L = \frac{1}{2\mu_0} B^2 - \frac{1}{2} k_0 E^2 + \frac{1}{2} \rho v^2 - \rho\varepsilon - \alpha\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v})\right] - \beta\rho \frac{dS}{dt}. \tag{10}$$

Here ε is the specific internal energy, S — the specific entropy, ρ — the mass density, and α, β are two Lagrangian multipliers. If we denote by $(L)_\nu$ the Lagrangian derivative of L with respect to variational parameters σ_ν, Hamilton's principle leads to Lagrange's equations

$$(L)_\nu = \frac{\partial L}{\partial \sigma_\nu} - \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial L}{\partial (\partial \sigma_\nu / \partial x_k)}\right) = 0, \tag{11}$$

where $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, and $x_4 = t$. In our case, the variational independent parameters are: ψ, $\mathbf{M}$, $\mathbf{P}$, $\mathbf{v}$, ρ, and S. For $\sigma_\nu = v$ and ρ, and in view of (10), we have from (11):

$$(L)_\nu = \rho\mathbf{v} + \mathbf{B} \times \mathbf{P} + \rho(\nabla\alpha - \beta\nabla S) = 0, \tag{12}$$

$$(13) \qquad (L)_\rho = \frac{v^2}{2} - \varepsilon - \frac{p}{\rho} + \nabla\alpha \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0.$$

There are these equations which will be used in the following.

3. The Energy Conservation Equation

It can be shown [2] that with each infinitesimal symmetry transformation one can associate a differential conservation equation. This equation, in a form given by C a l k i n [3], is written as

$$(14) \qquad \frac{\partial}{\partial t}\int_{(V)} \gamma \mathrm{d}(x) = -\int_{(S)} \mathbf{G} \cdot \mathrm{d}\mathbf{S},$$

where

$$(15) \qquad \gamma = \left[L - \frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial t}\right)}\left(\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial t}\right)\right]\delta t - \frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial t}\right)}(\delta \mathbf{x} \cdot \nabla)\sigma_\nu + \frac{\partial L}{\partial\left(\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial t}\right)}\delta t + \delta\Omega,$$

$$(16) \qquad \mathbf{G} = -\frac{\partial L}{\partial(\nabla\sigma_\nu)}\left(\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial t}\right)\delta t + \left[L\,\delta\mathbf{x} - \frac{\partial L}{\partial(\nabla\sigma_\nu)}(\delta\mathbf{x}\cdot\nabla)\sigma_\nu\right] + \frac{\partial L}{\partial(\nabla\sigma_\nu)}\delta\sigma_\nu + \delta\vec{\Omega}.$$

The Lagrangian density (10) is form-invariant with respect to an infinitesimal displacement of the time origin: $t \to t' = t + \delta t$; $\delta t = \text{const.}$

In view of (10), we get from (15):

$$\gamma = \left(L - \mathbf{B} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} + \alpha\frac{\partial \rho}{\partial t} + \beta\rho\frac{\partial S}{\partial t}\right)\delta t.$$

Making allowance for Eqs. (8) and (10), we still have

$$\gamma = \left[-\frac{1}{2\mu_0}B^2 - \frac{1}{2}k_0E^2 + \frac{1}{2}\rho v^2 - \rho\varepsilon - \nabla\cdot(\alpha\rho\mathbf{v}) + \rho\mathbf{v}\cdot(\nabla\alpha - \beta\nabla S) + \right.$$

$$\left. + \mathbf{B}\cdot\mathbf{P}\times\mathbf{v} + \mathbf{B}\cdot\nabla\psi\right]\delta t.$$

By using (12) and by making certain simplifications, we finally obtain γ in the form

$$(17) \qquad \gamma = \left[-\frac{1}{2\mu_0}B^2 - \frac{1}{2}k_0E^2 - \frac{1}{2}\rho v^2 - \rho\varepsilon - \nabla\cdot(\alpha\rho\mathbf{v}) + \mathbf{B}\cdot\nabla\psi\right]\delta t.$$

We shall calculate now **G**. In view of (10) and the entropy conservation law

$$\frac{\partial S}{\partial t} + (\mathbf{v}, \nabla) S = 0, \tag{18}$$

we have successively:

$$\mathbf{G} = \left(-\mathbf{B}\frac{\partial \psi}{\partial t} - \mathbf{E} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} + \alpha \mathbf{v} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \alpha \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \beta \rho \mathbf{v} \frac{\partial S}{\partial t} \right) \delta t =$$

$$= \left[-\mathbf{B}\frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} + \mathbf{E} \times (\mathbf{P} \times \mathbf{v}) + \mathbf{E} \times \nabla \psi + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho \mathbf{v}) - \rho \mathbf{v} \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \beta \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \nabla S) \right] \delta t.$$

Taking into account (13) and by observing that $w = \varepsilon + p/\rho$ is the enthalpy per unit volume, we still have

$$\mathbf{G} = \left[-\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} - \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho w \right) - \mathbf{B}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{E} \times \nabla \psi + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho \mathbf{v}) - \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{P}) + \mathbf{E} \times (\mathbf{P} \times \mathbf{v}) \right] \delta t. \tag{19}$$

By using the well-known vector formula $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{d})\,\mathbf{c} - (\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c})\,\mathbf{d}$, we have:

$$\mathbf{E} \times (\mathbf{P} \times \mathbf{v}) = -(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \times (\mathbf{P} \times \mathbf{v}) = -(\mathbf{v} \times \mathbf{B} \cdot \mathbf{v})\,\mathbf{P} +$$

$$+ (\mathbf{v} \times \mathbf{B} \cdot \mathbf{P})\,\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{P}). \tag{20}$$

In view of (5) and (20), (19) finally becomes

$$\mathbf{G} = \left[-\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} - \rho \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} v^2 + w \right) - \mathbf{B}\frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathbf{E} \times \nabla \psi + \frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho \mathbf{v}) \right] \delta t. \tag{21}$$

We shall replace now (17) and (21) into (14). After some simplifications, we get

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{(V)} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \varepsilon + \frac{1}{2\mu_0} B^2 + \frac{1}{2} k_0 E^2 \right) \mathrm{d}(x) =$$

$$= -\int_{\cdot} \left[\rho \mathbf{v} \left(\frac{1}{2} v^2 + w \right) + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right] \cdot \mathrm{d}\mathbf{S}, \tag{22}$$

where the arbitrary constant has been dropped.

4. Discussion

Equation (22) represents the integral form of the energy conservation law for our fluid. The time variation of the total energy, composed by hydrodynamic and electromagnetic energies and contained in a certain domain, is equal to the density flux of this energy (with changed sign) through the surface which bounds the domain. Equation (22) is a generalization of the energy conservation law of an ideal uncharged fluid [4]. A similar result was obtained by Calkin [3], assuming that the fluid is either incompressible or barotropic. In addition, Calkin's variational formulation makes allowance for the common electromagnetic field potentials φ and $\mathbf{A}$ and, as a result, for a different Lagrangian density.

Having in view that our fluid is compressible and we have used the generalized electromagnetic potentials ψ and $\mathbf{M}$, we conclude that our case is more general.

Received the 24 XI 1969

University „Al. I. Cuza", Jassy,
Department of Theoretical Physics

REFERENCES

1. Merches I., *Variational Principle in Magnetohydrodynamics.* Phys. Fluids, 1969, **12**, *10*, p. 2225.
2. Hill E. L., Rev. Mod. Phys., 1951, *23*, p. 253.
3. Calkin M. G., Can. J. Phys., 1963, *41*, p. 2241.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Механика сплошных сред.* ГИТТЛ, М., 1953, стр. 25.

ASUPRA LEGII CONSERVĂRII ENERGIEI ÎN MAGNETOHIDRODINAMICĂ

(Rezumat)

Utilizînd un set de potențiale generalizate ale cîmpului electromagnetic (7), (8) și o densitate de lagrangean convenabilă (10), prin aplicarea unei metode variaționale [2], [3] se obține legea conservării energiei unui fluid compresibil, nevîscos, infinit conductor din punct de vedere electric, care execută o mișcare izentropică într-un cîmp electromagnetic exterior. Ecuația obținută (22) este generalizarea în magnetohidrodinamică a legii conservării energiei pentru un fluid ideal, neutru din punct de vedere electric [4].

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 538.4

HYDROMAGNETIC DRAG OF A SPHERE OSCILLATING IN A ROTATING CONDUCTING VISCOUS MEDIUM

BY

V. K. SUD

1. Introduction

The classical problem of the oscillations of a sphere in a viscous fluid was considered by S t o k e s (see [1, p. 643]). The small oscillations of a conducting sphere in a compressible viscous, electrically conducting and rotating medium in the presence of uniform aligned magnetic field has been discussed by S i n g h [27]. He found that the magnetic field tends to increase the drag and to decrease the apparent mass of the fluid, whereas the rotation makes no contribution to the drag.

Here we consider oscillations of a sphere with a different orientation of the uniform magnetic field i.e. crossed field. It is found, here too, that the rotation gives no contribution to the drag while the magnetic field increases the drag and decreases the apparent mass of the fluid. The contribution of Maxwell stress to the drag is the frictional force proportional to the velocity of the sphere in contrast to the corresponding aligned field problem in which there is no drag as there are no currents on the surface of the sphere. As the sphere passes through its mean position, it encounters minimum drag while it is maximum when the sphere approaches the entrance position in its oscillatory motion. The viscosity and the conductivity of the fluid are found to increase the drag on the sphere. The effect of different orientation of the magnetic field on the hydromagnetic drag is that in the case of crossed field the frictional force increases and the apparent mass of the fluid tends to decrease in comparison to the corresponding aligned field problem.

2. Fundamental Equations and Formulation of the Problem

We consider the oscillations of a sphere along the axis of the rotating fluid which is taken to be the x-axis for convenience. The origin is taken at the mean position of the centre of the sphere. We apply the uniform

magnetic field perpendicular to the axis of the rotation which is taken to be $H^0\gamma$. Let $w\mathbf{i}$ be the constant angular velocity of the whole system consisting of the sphere and the unbounded fluid. The equations of motion of a compressible, viscous, unbounded conducting fluid referred to a rotating frame of reference are (in RMKS units)

$$\rho\frac{d\mathbf{V}}{dt}+2\rho\,\mathbf{w}\times\mathbf{V}+\rho\,\mathbf{w}\times(\mathbf{w}\times\mathbf{r})=-\nabla p+\mu\,\operatorname{curl}\mathbf{H}\times\mathbf{H}+ \tag{1}$$
$$+\rho\nu\nabla^2\mathbf{V}+\frac{1}{3}\rho\nu\nabla\operatorname{div}\mathbf{V},$$

where ρ is the density, $\mathbf{V}$ — the velocity of the fluid, $\mathbf{H}$ — the total magnetic field, p — the pressure, r — the radial coordinate ($r^2=y^2+z^2$), ν — the kinematic viscosity (assumed constant) and μ — the magnetic permeability (assumed constant).

The equation of continuity is

$$\operatorname{div}(\rho\mathbf{V})+\frac{\partial\rho}{\partial t}=0. \tag{2}$$

The physical equation (the conduction of heat is neglected) is

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}=\frac{\gamma}{\rho}\frac{d\rho}{dt},$$

where γ denotes the ratio of the two specific heat of a gas which can be written (see [9, p. 654]) as

$$p=p^0+\rho^0c^2s, \tag{3}$$

where c is the velocity of sound in the absence of viscosity, p^0, ρ^0 represents pressure and density in the undisturbed state and s denotes the condensation

$$\rho=\rho^0(1+s). \tag{4}$$

Maxwell's equations with usual notation in RMKS units are [4]

$$\begin{cases}\text{(i)} & \operatorname{curl}\mathbf{H}=\mathbf{J}, & \text{(ii)} & \operatorname{div}\mathbf{H}=0,\\ \text{(iii)} & \operatorname{curl}\mathbf{E}=-\mu\dfrac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}, & \text{(iv)} & \operatorname{div}\mathbf{E}=0,\\ \text{(v)} & \mathbf{J}=\sigma[\mathbf{E}+\mu\mathbf{V}\times\mathbf{H}], & & \end{cases} \tag{5}$$

where σ is the electrical conductivity of the fluid which remains constant. The displacement currents and free charges are neglected.

The conduction equation from (i), (iii) and (v) is

$$\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}-\operatorname{curl}(\mathbf{V}\times\mathbf{H})=\frac{1}{\mu\sigma}\nabla^2\mathbf{H}. \tag{6}$$

Henceforth, the connective terms in (1) will be neglected as is done in the classical problem. This is justified if $\mathcal{R}_1 = a|v_s|/\nu \ll 1$, where v_s is the velocity of the sphere and a is its radius.

Linearization of (1) with the help of (4) gives

$$\rho^0 \frac{d\mathbf{V}}{dt} + 2\rho^0\, \mathbf{w}\times\mathbf{V} + \mathbf{w}\times(\mathbf{w}\times\mathbf{r})\rho^0 =$$

$$(7) \qquad = -\nabla p + \mu \operatorname{curl} \mathbf{H}\times\mathbf{H} + \rho^0 \nu \nabla^2 \mathbf{V} + \frac{1}{3}\rho^0 \nu \nabla \operatorname{div} \mathbf{V}$$

and similarly (2) yields

$$(8) \qquad \operatorname{div} \mathbf{V} + \frac{\partial s}{\partial t} = 0.$$

These equations are reduced to the dimensionless form by referring the length to a, the radius of the sphere, the velocity to $a\lambda$ ($\lambda/(2\pi)$ is the frequency of the oscillation), the time to $1/\lambda$, the magnetic field to H^0, the electric field to $\mu a\lambda H^0$, the current density $\mathbf{J}$ to H^0/a and the pressure to $\rho^0 a^2\lambda^2$. Equations (5), (6), (7) and (8) then reduce to

$$(9) \qquad \begin{cases} \text{(i)} \quad \operatorname{curl} \mathbf{H} = \mathbf{J}, & \text{(ii)} \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \\ \text{(iii)} \quad \operatorname{curl} \mathbf{E} = -\mu \dfrac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, & \text{(iv)} \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = 0, \\ \text{(v)} \quad \operatorname{curl} \mathbf{H} = \mathcal{R}m[\mathbf{E} + \mathbf{V}\times\mathbf{H}] \end{cases}$$

and

$$(10) \qquad \nabla^2 \mathbf{H} = \mathcal{R}m\left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \operatorname{curl}(\mathbf{V}\times\mathbf{H})\right].$$

Equations (7) and (8) lead to

$$(11) \qquad \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \delta\, \mathbf{i}\times\mathbf{V} = \beta \operatorname{curl} \mathbf{H}\times\mathbf{H} + \frac{1}{\mathcal{R}e}\nabla^2\mathbf{V} - \left(c^2 + \frac{i}{3\mathcal{R}e}\right)\nabla s$$

and $\operatorname{div} \mathbf{V} = -\partial s/\partial t$ where the dimensionless parameters used in the above equations are defined as:

$\mathcal{R}m$ (magnetic Reynolds number) $= a^2\lambda\mu\sigma$; $\mathcal{R}e$ (Reynolds number) $= a^2\lambda/\nu$; β (magnetic pressure number) $= \mu H_0^2/(\rho^0 a^2\lambda^2)$, $1/\delta$ (Rossby number) $= \lambda/(2w)$.

---

[1] It should be noted that we have used $a\lambda$ as velocity in the definition of the Reynolds number. There still is another important dimensionless parameter α/a, where α is the amplitude of the oscillatory motion of the sphere. It is assumed that this quantity is small compared to unity. The velocity of the sphere is $v_s\mathbf{i} = \alpha\lambda e^{i\lambda t}\mathbf{i}$, or in the dimensionless form, $u_s\mathbf{i} = (\alpha/a)e^{it}\mathbf{i}$. The Reynolds number for the flow might also have been defined as $\mathcal{R}s = a\alpha\lambda/\nu$ $(=\mathcal{R}e\alpha/a)$. It is quite necessary that $\mathcal{R}s << 1$, whereas the requirement for $\mathcal{R}e$ is less severe.

Equation (11) can be justified if we assume that $\delta \ll 1$, so that we can neglect second and higher powers of δ. This enables us to neglect the centrifugal force of order δ^2 from (11)[2]).

The boundary conditions in the non-dimensional form are:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} = u_s \mathbf{i} = \frac{\alpha}{a} e^{i\alpha} \mathbf{i} \qquad & \text{at} \quad R = 1 \\ = 0 \qquad & \text{as} \quad R \to \infty. \end{aligned} \tag{12}$$

The electromagnetic boundary conditions for the finite conductivity of the sphere (it being assumed that conductivity of the sphere is comparable to that of the fluid) gives us the continuity of across the surface of the sphere and $\mathbf{H} = \mathbf{j}$ at ∞ while the tangential components of electric field will be continuous across the surface of the sphere and $\mathbf{E} = 0$ at ∞.

We now make two important assumptions [3]):

(i) The magnetic pressure is comparable to dynamic pressure i.e. we assume $\beta = O(1)$.

(ii) Magnetic Reynolds number is a small parameter so that a perturbation solution in powers of $\mathcal{R}m$ is possible

$$\begin{cases} \mathbf{V} = \mathbf{V}_0 + \mathcal{R}m\, \mathbf{V}_1 + \ldots, & s = s_0 + \mathcal{R}m\, s_1 + \ldots, \\ \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathcal{R}m\, \mathbf{H}_1 + \ldots, & \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathcal{R}m\, \mathbf{E}_1 + \ldots. \end{cases} \tag{13}$$

3. Solution of the Resulting Equations

3.1. Zero order Solution

(i) H_0 satisfies $\operatorname{curl} \mathbf{H}_0 = 0$, $\operatorname{div} \mathbf{H}_0 = 0$.

The boundary conditions on $\mathbf{H}_0$ are that (a) $\mathbf{H}_0 \to \mathbf{j}$ as $R \to \infty$ and (b) $\mathbf{H}_0$ is continuous across the surface of the sphere.

The solution is

$$\mathbf{H}_0 \equiv \mathbf{j}. \tag{14}$$

(ii) Similarly electrie field satisfies $\operatorname{curl} \mathbf{E}_0 = 0$, $\operatorname{div} \mathbf{E}_0 = 0$.

---

[2])Notice that for large values of radial distance, our neglecting centrifugal term may not be justified even though δ^2 is negligible. In the incompressible case, this represents no difficulty since it can be absorbed with pressure term (see for example [2], [5]). However this cannot be done in the compressible case. But since we are primarily interested in the effects of the coriolis forces on the motion, following the standard procedures in such cases (see for example Hide and Roberts 1960 [6] and Talwar 1964 [7], centrifugal force may be neglected.

[3]) $\beta = O(1)$ holds for weak fields, say 50 Gauss. $\mathcal{R}m << 1$ is valid in many physical problems of interest (see [2]).

In view of the vanishing of electric field at infinity and the continuity of the tangential component across the surface of the sphere we obtain

$$\mathbf{E}_0 = 0. \tag{15}$$

It is clear from the system of differential equations (9), (10), (11) and (12) and

(iii) the boundary condition $\mathbf{V} = u_s\mathbf{i} = (\alpha/a)e^{it}\mathbf{i}$ on the surface of the sphere that the only time dependence of the physical variables is a factor e^{it}.

The zero-order flow fields and pressure are unaffected by the magnetic field and are given by

$$(\nabla^2 + h^2)\mathbf{V}_0 = -i\left(\frac{k^2 - h^2}{k^2}\right)\nabla s_0 - \delta\mathcal{R}e\,(\mathbf{V}_0 \times \mathbf{i}) \tag{16}$$

and

$$\operatorname{div}\mathbf{V}_0 = -is_0, \tag{17}$$

where

$$k^2 = \frac{3\mathcal{R}e}{4i + 3\mathcal{R}ec^2}, \qquad h^2 = -i\mathcal{R}e.$$

From (16) and (17) we find $V_{0x} = O(1)$, $V_{0r} = O(1)$ and $V_{0\Phi} = 0(\delta)$ and we get

$$(\nabla^2 + k^2)s_0 = O(\delta^2); \tag{18}$$

$(V_{0r}, V_{0\Phi}, V_{0x})$ are the velocity components in cylindrical coordinates (r, Φ, x).

The solution of (16), (17) and (18) (see [2]) is:

$$\text{(i)}\quad s_0 = A\,xf_1(kR), \qquad \text{(ii)}\quad q_0 = \frac{i}{k^2}\nabla s_0 + \mathbf{V}_0^c, \tag{19}$$

where

$$\mathbf{V}_0^c = \mathrm{B}\left[2f_0(hR)\nabla x - h^2R^5 f_2(hR)\,\nabla\frac{x}{R_3}\right] \tag{20}$$

is the complementary function. The azimuthal component $V_{0\Phi}$ is given by

$$V_{0\Phi} = \left[B_1 xrf_2(hR) + \frac{i}{k^2}\frac{\mathcal{R}e}{h^2 - k^2}\frac{\partial s_0}{\partial r} - \frac{3}{2}ih^2Bxrf_1(hR)\right], \tag{21}$$

where the first term is the complementary function and the remaining terms are a particular integral. The constant B_1 can be chosen in such a way that the boundary condition at $R=1$ is satisfied and $\mathbf{V}_0 = \mathbf{q}_0 + \delta V_{0\Phi}\mathbf{i}_\Phi$.

Here (R, θ, Φ) are spherical polar coordinates with $x = R\cos\theta$, $r = R\sin\theta$, $y = r\cos\Phi$ and $Z = r\sin\Phi$ and the function $f_n(\zeta)$, defined as

$$f_n(\zeta) = \left(-\frac{1}{\zeta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\zeta}\right)^n \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\zeta}}{\zeta} \tag{22}$$

represents spherical waves with diminishing amplitude, the one with argument $\zeta = hR$ denotes boundary layer effects (viscous) while with $\zeta = kR$ represents compressibility effects (sound waves). With the help of the boundary conditions we write down the constants A and B as

$$\begin{cases} A = \dfrac{-ik^2 h f_1'(h) U_s}{2kf_1(h) f_1'(k) + h f_1'(h)[h f_1'(k) + f_1(k)]}, \\ B = \dfrac{k f_1'(k) U_s}{3[2kf_1(h) f_1'(k) + hf_1'(h)\{kf_1'(k) + f_1(k)\}]}. \end{cases} \tag{23}$$

3.2. First-order Equations

(i) The first-order magnetic field $\mathbf{H}_1$ satisfies

$$\nabla^2 \mathbf{H}_1 = -\mathrm{i}s_0 \mathbf{j} - \frac{\partial \mathbf{V}_0}{\partial y}, \tag{24}$$

$$\nabla \cdot H_1 = 0. \tag{25}$$

It is appropriate to split the physical quantities $\mathbf{H}_1$ $\mathbf{V}_1$ and s_1 as:

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_1^1 + \delta\mathbf{H}_1^2, \quad \mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_1^1 + \delta\mathbf{V}_1^2, \quad s_1 = s_1^1 + \delta s_1^2, \tag{26}$$

so that all the decomposed variables $\mathbf{H}_1^1$, $\mathbf{V}_1^1$, s_1^1, $\mathbf{H}_1^2$, $\mathbf{V}_1^2$ and s_1^2 are of $O(1)$.

Thus we obtain

$$\nabla^2 \mathbf{H}_1^1 = -\mathrm{i}s_0 \mathbf{j} - \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial y}, \tag{27}$$

$$\nabla^2 \mathbf{H}_1^2 = -\frac{\partial}{\partial y}[V_{0\Phi}\cos\Phi\,\mathbf{k} - V_{0\Phi}\sin\Phi\,\mathbf{j}]. \tag{28}$$

Eq. (28) reduces to

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{H}_1^2 = &\left(B_1 - \frac{3ih^2 B}{2}\right)\left[\frac{\partial}{\partial y}\{xzf_2(hR)\}\mathbf{j} - \frac{\partial}{\partial y}\{xyf_2(hR)\}\mathbf{k}\right] + \\ &+ \frac{h^2}{k^2(h^2 - k^2)}\left[\frac{\partial^2 s_0}{\partial y^2}\mathbf{k} - \frac{\partial^2 s_0}{\partial z \partial y}\mathbf{j}\right] \end{aligned} \tag{29}$$

and the solution of (27) is

$$\mathbf{H}_1^1 = \mathbf{H}_1^{1c} + \frac{i}{k^2} s_0 \mathbf{j} + \frac{i}{k^4} \nabla \frac{\partial s_0}{\partial y} + \frac{1}{h^2} \frac{\partial \mathbf{V}_0^c}{\partial y}, \tag{30}$$

where the first term following [1] is the complementary function

$$\mathbf{H}_1^{1c} = C \nabla \frac{P_2^1(\cos\theta)}{R^3} \cos\Phi + D(\mathbf{R} \times \nabla) \frac{P_1^1(\cos\theta)}{R^2} \sin\Phi, \tag{31}$$

and remaining terms represents particular integrals where $P_n^m(\cos\theta)$ are called the associate Legendre spherical harmonics of n degree and of m order.

The solution of Eq. (29) leads to

$$\mathbf{H}_1^2 = \mathbf{H}_1^{2c} + \frac{1}{h^2}\left(B_1 - \frac{3ih^2B}{2}\right)\left[\frac{\partial}{\partial y}\{xyf_2(hR)\}\mathbf{k} - \frac{\partial}{\partial y}\{zxf_2(hR)\}\mathbf{j}\right] + \tag{32}$$
$$+ \frac{h^2}{k^4(h^2-k^2)}\left[\frac{\partial^2 s_0}{\partial z \partial y}\mathbf{j} - \frac{\partial^2 s_0}{\partial y^2}\mathbf{k}\right],$$

where as usual the complementary function

$$\mathbf{H}_1^{2c} = G_1 \nabla \frac{P_2^1(\cos\theta)}{R^2} \sin\Phi + G_2 \nabla \frac{P_4^1(\cos\theta)}{R^5} \sin\Phi +$$
$$+ G_3 \nabla \frac{P_4^3(\cos\theta)}{R^5} \sin 3\Phi + N_1 \frac{(\mathbf{R}\times\nabla)P_1^1(\cos\theta)}{R^2} \cos\Phi + \tag{33}$$
$$+ N_2(\mathbf{R}\times\nabla)\frac{P_3^1(\cos\theta)}{R^4}\cos\Phi + N_3(\mathbf{R}\times\nabla)\frac{P_3^3(\cos\theta)}{R^4}\cos 3\Phi.$$

Now inside the sphere, the field $\mathbf{H}_1$ satisfies curl $\mathbf{H}_1 = \mathbf{V}_0 \times \mathbf{H}_0 = (\alpha/a)e^{it}\mathbf{k}$, in view of (9) and (15). Again, let $\mathbf{H}_{1i} = \mathbf{H}_{1i}^1 + \delta\mathbf{H}_{1i}^2$, where $\mathbf{H}_{1i}$ stands for the magnetic field $\mathbf{H}_1$ inside the sphere and $\mathbf{H}_{1i}^1$ and $\mathbf{H}_{1i}^2$ are both of $O(1)$. Then

$$\text{curl } \mathbf{H}_{1i}^1 = \frac{\alpha}{a} e^{it}\mathbf{k}, \quad \text{div } \mathbf{H}_{1i}^1 = 0 \tag{35}$$

and

$$\text{curl } \mathbf{H}_{1i}^2 = 0, \quad \text{div } \mathbf{H}_{1i}^2 = 0. \tag{36}$$

Taking the curl of (36) gives

$$\nabla^2 \mathbf{H}_1^1 = 0, \quad \text{div } \mathbf{H}_1^1 = 0. \tag{37}$$

The solution of Eq. (37) is

$$\mathbf{H}_{1i}^1 = C_1 \nabla R^2 P_2^1(\cos\theta)\cos\Phi + D_1(\mathbf{R}\times\nabla)R P_1^1(\cos\theta)\sin\Phi. \tag{38}$$

Similarly, from Eqs. (36) we obtain

$$\nabla^2 \mathbf{H}_{1i}^2 = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{H}_{1i}^2 = 0 \tag{39}$$

whose solution is,

$$\mathbf{H}_{1i}^2 = \mathrm{M}_1 \nabla R^2 \mathrm{P}_2^1(\cos\theta)\sin\Phi + M_2 \nabla R^4 \mathrm{P}_4^1(\cos\theta)\sin\Phi + \\ + M_3 \nabla R^4 \mathrm{P}_4^3(\cos\theta)\sin 3\Phi. \tag{40}$$

The constants in (31), (33), (38) and (40) can be determined by the requirement that

$$\mathbf{H}_1^1 = \mathbf{H}_{1i}^1 \quad \text{and} \quad \mathbf{H}_1^2 = \mathbf{H}_{1i}^2 \quad \text{at} \quad R = 1.$$

(ii) Turning now to the flow fields and pressure we have

$$(\nabla^2 + h^2)\mathbf{V}_1 = \delta \mathcal{R}e\,(V_{1y}\mathbf{k} - V_{1z}\mathbf{j}) + \beta\,\mathcal{R}e\,(q_{0x}\mathbf{i} + q_{0z}\mathbf{k} + V_{0\Phi}\cos\Phi\,\mathbf{k}) + \\ + i\left(\frac{h^2 - k^2}{k^2}\right)\nabla s_1 \tag{41}$$

hence from (26) we obtain

$$(\nabla^2 + h^2)\mathbf{V}_1^1 = \beta\,\mathcal{R}e\,(q_{0x}\mathbf{i} + q_{0z}\mathbf{k}) + i\left(\frac{h^2 - k^2}{k^2}\right)\nabla s_1^1, \tag{42}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V}_1^1 = -is_1^1. \tag{43}$$

Also

$$(\nabla^2 + h^2)\mathbf{V}_1^2 = \mathcal{R}e\,(V_{1y}^1\mathbf{k} - V_{1z}^1\mathbf{j}) + \beta\,\mathcal{R}eV_{0\Phi}\cos\Phi + i\left(\frac{h^2 - k^2}{k^2}\right)\nabla s_1^2, \tag{44}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V}_1^2 = -is_1^2. \tag{45}$$

From equations (42) and (43) it follows

$$(\nabla^2 + k^2)s_1^1 = i\beta\left(\frac{\partial^2 s_0}{\partial y^2} + k^2 s_0\right) + \beta k^2 \frac{\partial V_{0y}^c}{\partial y}\,; \tag{46}$$

V_{0y}^c is the y - component of the complementary function.

The solution of (46) is

$$s_1^1 = s_1^{1c} + \frac{i\beta}{2}\left[y\frac{\partial s_0}{\partial y} - A x f_0(kR)\right] + \frac{\beta k^2}{k^2 - h^2}\,\frac{\partial V_{0y}^c}{\partial y}\,, \tag{47}$$

where s_1^{1c} is the complementary function of (46) and is given by

$$s_1^{1c} = E_1 f_1(kR) R\,\mathrm{P}_1(\cos\theta) + E_2 f_3(kR) R^3 \mathrm{P}_3(\cos\theta) + \\ + E_3 f_3(kR) R_3^1 \mathrm{P}_3^2(\cos\theta)\cos 2\Phi, \tag{48}$$

while the remaining terms are the particular integrals and the solution of (42) is

$$\mathbf{V}_1^1 = \mathbf{V}_1^c + \frac{3ih^2}{2}\beta B[\{(y^2+z^2)\}f_1(hR)]\mathbf{i} -$$

$$-\frac{\beta h^2}{k^2(h^2-k^2)}\left[\frac{\partial s_0}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial s_0}{\partial z}\mathbf{k}\right] - \frac{3ih^2\beta B h^2 z x f_1(hR)}{2}\mathbf{k} +$$

$$+\frac{i}{k^2}\nabla s_1^{1c} - \frac{\beta}{2k^2}\left[\nabla\left(y\frac{\partial s_0}{\partial y} - \frac{2}{h^2-k^2}\frac{\partial^2 s_0}{\partial y^2}\right)\right] + \tag{49}$$

$$+\frac{\beta A}{2k^2}\nabla x f_0(kR) - \frac{\beta A}{k^2(h^2-k^2)}\nabla\frac{\partial f_0(kR)}{\partial x} -$$

$$-\frac{i\beta}{2}\nabla y V_{0y}^c - \frac{3}{2}i\beta B f_0(hR)\mathbf{i} + \frac{i\beta h^2}{h^2-k^2}V_{0y}^c\,\mathbf{j}.$$

The first term

$$\mathbf{V}_1^{1c} = F_1\left[2f_0(hR)\nabla R\,\mathrm{P}_1(\cos\theta) - h^2R^5 f_2(hR)\nabla\frac{\mathrm{P}_1(\cos\theta)}{R^2}\right] +$$

$$+F_2\left[4f_2(hR)\nabla\{R^3\,\mathrm{P}_3(\cos\theta)\} - 3f_4(hR)h^2R^9\nabla\frac{\mathrm{P}_3^2(\cos\theta)}{R^4}\right] + \tag{50}$$

$$+F_3\left[4f_2(hR)\nabla\{R^3\mathrm{P}_3(\cos\theta)\cos 2\Phi\} - 3f_4(hR)h^2R^9\nabla\frac{\mathrm{P}_3^2(\cos\theta)\cos\Phi}{R^4}\right] +$$

$$+F_4 f_2(hR)\,(\mathbf{R}\times\nabla)\,R^2\,\mathrm{P}_2^2(\cos\theta)\sin 2\Phi$$

is the complementary function of (42) and the remaining terms are particular integrals. The constants E_1, E_2, E_3, F_1, F_2 and F_3 can be determined by using boundary conditions $\mathbf{V}_1^1 = 0$ at $R = 1$.

Now we proceed to obtain $\mathbf{V}_1^2$ and s_1^2. From (44) and (45) it follows that

$$(\nabla^2 + k^2)s_1^2 = k^2\left[\frac{\partial V_{1z}^{1c}}{\partial y} - \frac{\partial V_{1y}^{1c}}{\partial z}\right] - \frac{i\beta h^2k^2}{h^2-k^2}\frac{\partial V_{0y}^c}{\partial z} - \beta B_1 k^2\frac{\partial}{\partial z}[xyf_2(hR)], \tag{51}$$

where V_{1z}^{1c} and V_{1y}^{1c} are the z and the y - components of the complementary function (50).

We have, therefore, the solution of (51):

$$s_1^2 = s_1^{2c} + \frac{k^2}{h^2 - k^2}\left[\frac{\partial V_{1y}^{1c}}{\partial z} - \frac{\partial V_{1z}^{1c}}{\partial y}\right] + \frac{ih^2\beta k^2}{(h^2 - k^2)^2}\frac{\partial V_{0y}^{c}}{\partial z} +$$

(52)

$$+ \frac{\beta B_1 k^2}{h^2 - k^2}\frac{\partial}{\partial z}[xyf_2(hR)],$$

where the first term

(53) $$s_1^{2c} = T_1 f_1(kR)R^3\,\mathrm{P}_3^2(\cos\theta)\sin 2\Phi + T_2 f_5(kR)R^5\,\mathrm{P}_5^2(\cos\theta)\sin 2\Phi + + T_3 f_5(kR)R^5\mathrm{P}_5^4(\cos\theta)\sin 4\Phi$$

is the complementary function of (51) and the rest of the terms are the particular integral. Then from (44) and (45) we obtain

(54) $$\mathbf{V}_1^2 = \mathbf{V}_1^{2c} + \text{remaining terms},$$

where the first term

$$\mathbf{V}_1^{2c} = L_1\Big[4f_2(hR)\nabla\{R^3\,\mathrm{P}_3^2(\cos\theta)\sin 2\Phi\} -$$

$$- 3h^2 f_4(hR)R^9\nabla\frac{\mathrm{P}_3^2(\cos\theta)\sin 2\Phi}{R^4}\Big] +$$

$$+L_2\Big[6f_4(hR)\nabla\{R^5\,\mathrm{P}_5^2(\cos\theta)\sin 2\Phi\} - 5h^2R^{13}f_6(hR)\nabla\frac{\mathrm{P}_5^2(\cos\theta)\sin 2\Phi}{R^6}\Big] +$$

(55) $$+L_3\Big[6f_4(hR)\nabla\{R^5\mathrm{P}_5^4(\cos\theta)\sin 4\Phi\} - 5h^2R^{13}f_6(hR)\nabla\frac{\mathrm{P}_5^4(\cos\theta)\sin 4\Phi}{R^6}\Big] +$$

$$+ S_1 f_2(hR)[\mathbf{R}\times\nabla]R^2\,\mathrm{P}_2^2(\cos\theta)\cos 2\Phi +$$

$$+ S_2 f_4(hR)[\mathbf{R}\times\nabla]R^4\,\mathrm{P}_4^2(\cos\theta)\cos 2\Phi +$$

$$+ S_3 f_4(hR)[\mathbf{R}\times\nabla]R^4\,\mathrm{P}_4^4(\cos\theta)\cos 4\Phi +$$

$$+ S_4 f_2(hR)[\mathbf{R}\times\nabla]R^2\,\mathrm{P}_2(\cos\theta) +$$

$$+ S_5 f_4(hR)[\mathbf{R}\times\nabla]R^4\,\mathrm{P}_4(\cos\theta)$$

is the complementary function of (44) and the remaining terms are particular integrals. The constants T_1, T_2, T_3, L_1, L_2, L_3, S_1, S_2, S_3, S_4 and S_5 are determined by the boundary conditions $\mathbf{V}_1^1 = 0$ and $\mathbf{V}_1^2 = 0$ at $R = 1$.

We may note the following from the above solution:

a) The terms [like $f_n(hR)$] containing the coefficients B, B_1, F_1, F_2, F_3, L_1, L_2, L_3, S_1, S_2, S_3, S_4 and S_5 represent the compressibility effects on viscous waves.

b) The terms like $f_n(kR)$ containing the coefficients A, E_1, E_2, E_3, T_1, T_2 and T_3 represent the viscous effects on sound waves.

c) The terms containing the other coeficients represent the potential part of the magnetic field.

Incompressible case. We can obtain the incompressible case by taking

$$c \to \infty \text{ (i.e. } k \to 0) \; s \to 0 \quad \text{and} \quad c^2 s \to p \; ; \tag{56}$$

in this case the terms like $f_n(kR)$ will be absent and the terms corresponding to sound waves can be obtained by the limiting process (56).

The terms corresponding to viscous waves and the potential part of the solution will still be present.

4. Discussion

The total drag experienced by the sphere[4]) [1] is

$$X = -\pi U_s \left[6 \left\{ \frac{1}{\mathcal{R}e} + \frac{1}{\sqrt{(2\mathcal{R}e)}} \right\} + \frac{\beta \mathcal{R}m}{2} \left(\frac{11}{3} + \frac{81}{5\sqrt{2\mathcal{R}e}} \right) - \right.$$
$$\left. - \pi \frac{dU_s}{dt} \left[2 \left\{ \frac{1}{3} + \frac{3}{\sqrt{2\mathcal{R}e}} \right\} - \frac{9}{10} \beta \mathcal{R}m \left(\frac{3}{\mathcal{R}e} + \frac{9}{\sqrt{2\mathcal{R}e}} \right) \right] \right]. \tag{57}$$

If we put $\beta = 0$ we get the non-magnetic drag X_0 as calculated by Stokes in the absence of magnetic field. The terms in the curly brackets in (57) represents the nonmagnetic effect, while the last terms in each square bracket gives a hydromagnetic effect. The first square bracket gives a frictional force varying as velocity. The second square bracket gives the correction to the inertia of the sphere. This amounts to the fraction

$$\frac{1}{2} + \frac{q}{2\sqrt{2\mathcal{R}e}} \left[1 - \frac{q\beta \mathcal{R}m}{20} \left(3 + \sqrt{\frac{2}{\mathcal{R}e}} \right) \right]$$

of the mass of the fluid displaced, instead of 1/2 as in the frictionless and non-magnetic case. The effect of the magnetic field is to decrease the apparent mass of the fluid.

The first term in the first square bracket is the Stokes drag for the classical problem in which the sphere moves uniformly in a straight line; the second term is the oscillatory effect in the non-magnetic case; the third term is a hydromagnetic, non-viscous, oscillatory effect and the last

---

[4]) The drag experienced by the sphere due to the contribution of the Maxwell stress tensor [3] is given by $\frac{4}{3} \pi \beta \mathcal{R}m U_s$. The sphere in this case does not act like an insulator up to this order in contrast to the aligned field problem in which the sphere acted like an insulator up to the first order (see [2]).

term is a hydromagnetic viscous oscillatory effect. The magnetic field tends to increase the resistance.

The hydromagnetic inviscid case can be obtained by letting $\mathcal{R}e \to \infty$ while keeping $\mathcal{R}_1 \ll 1$; we find

$$X = -2\pi\left(\frac{1}{3}\frac{dU_s}{dt} + \frac{11}{12}\beta\,\mathcal{R}m\,U_s\right). \tag{58}$$

The non-magnetic part provides the inertia effect. The magnetic part contributes to the frictional part of the drag. When the period $2\pi/\lambda$ is made infinitely long, the drag reduces to the Stokes drag in the classical problem in which the sphere moves uniformly in a straight line.

The effect of the orientation of the applied magnetic field is that, in the crossed field case, the frictional force increases and the apparent mass of the fluid tends to decrease in comparison to the aligned field problem (compare (57) with (34) in [2]). From the solution, it is clear that the magnetic field and the rotation generate vorticity and currents; the nature of the wave propagation remains essentially similar in both rotating and non-rotating cases, as well as in hydromagnetics and in the monmagnetic case. When the fluid is compressible, second waves in addition to the other waves are present.

To show the effect of conductivity and viscosity on the drag we have considered three different liquids with different conductivity and viscosity. For mercury, liquid sodium and saturated salt water at 25 °C, when $a = 0.05$ cm, $B^0 = 25$G, $\lambda = 25$, the values of $\mathcal{R}e$, β and $\mathcal{R}m$ are given in Table 1.

Table 1

Parameters	Liquid Sodium	Saturated Salt Water	Mercury
$\mathcal{R}e$	3	6	60
β	25	25	2
$\mathcal{R}m$	$11\,10^{-5}$	$2\,10^{-10}$	$0.85\,10^{-5}$

It is found that the sphere encounters minimum drag while passing through the mean position and the drag is maximum when the sphere approaches the extreme position in its oscillatory motion. Besides, it is clear from (58) that both viscosity and conductivity of the fluid tend to increase the drag.

Acknowledgement. The author wishes to thank Dr. M. P. Singh for his constant guidance and encouragement in preparation of this work. The author also wishes to thank

Dr. M. K. Jain, Head of the Department of Mathematics, Indian Institute of Technology, Delhi for his encouragement. My thanks are also to one of my colleagues, Mr. G. S. Sekhon, for the help rendered by him in the programming.

Received the 24 II 1968

Indian Institute of Technology, New-Delhi, India

REFERENCES

1. Lamb H., *Hydrodynamics*. Dover Publications, Inc., New York, 1932.
2. Singh M. P., The Physics of Fluids, 1965, **8**, *3*, p. 797.
3. Chandershekhar, *Plasma Physics*. Phoenix Books, University of Chicago Press.
4. Cowling T. G., *Magneto-hydrodynamics*. Inter Science Publications.
5. Singh M. P., A.I.A.A. J., 1964, *2*, p. 1513.
6. Hide R., Roberts P. H., *Physics and Chemistry of the Earth* (Ed. by Ahrens L. H., Rankama K. and Runcorn S. K.). Pergamon Press, Inc., New York, 1960.
7. Talwar S. P., J. Fluid Mech., 1960, **9**, p. 581.

EFORTUL HIDROMAGNETIC LA O SFERĂ CE OSCILEAZĂ ÎNTR-UN MEDIU VÎSCOS CONDUCTOR AFLAT ÎN ROTAȚIE

(Rezumat)

Se obțin soluții de aproximație zero și primă aproximație relative la numere Reynolds magnetice mici, pentru o sferă conductoare care execută mici oscilații într-un mediu vîscos în rotație.

Cîmpul magnetic tinde să mărească rezistența și să micșoreze masa aparentă a fluidului. Rotația nu contribuie la efort, în timp ce tensiunile maxwelliene adaugă o forță de frecare proporțională cu viteza. Cîmpul magnetic și rotația produc vîrtejuri și curent electric, dar natura propagării undelor rămîne în mod esențial aceeași atît în cazurile cu și fără rotație cît și în cazurile hidromagnetic sau nemagnetic. La fluidele compresibile apar în plus și unde sonore.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

D. C. 530.145

GROUP THEORY FOR PERMUTATION DEGENERACY IN FOUR ELECTRONS, AND THE PAULI EXCLUSION PRINCIPLE

BY

J. H. VAN VLECK

1. Introduction

I recall that thirty years ago, Hermann W e y l happened to remark to me that the mathematically beautiful theory of the permutation group was ,,more general'' than needed for practical purposes in quantum mechanics, because of the restrictions imposed by the Pauli exclusion principle. Indeed there are methods available (the Dirac vector model, Slater determinants, etc.) which enable the eigenvalues and wave functions to be found without the explicit use of group theory. At the same time, however, it is true that the allowed eigenvalues, if one neglects spin-orbit interaction, as we do throughout this paper, are the same as *some* of those which would be calculated by one who was versed in the permutation problem presented by the orbits alone without any mention of spin. How this selection takes place explicitly may well seem a little puzzling to the beginning student, even though he understands abstractly that the total wave function must be antisymmetric when one permutes both orbital and spin coordinates. For a system with two electrons the problem is trivial, as the totally antisymmetric wave function is either a product of a symmetric orbital and anti-symmetric spin function or vice versa. For three electrons, this factorization is no longer possible, and the three-electron case was the subject of one of W i g n e r's first papers [1]. Even the three electron case is rather too simple to bring out the situation in its full generality, and so it is perhaps not amiss if we treat the four-electron problem as an explicit and instructive example, which is illuminating not just because it shows the restrictive role of the exclusion principle but also because it furnishes simple illustrations of many basic concepts of group theory, such as homomorphy, isomorphy, etc., particularly as used

to obtain representations and their characters. It is to be emphasized that the present paper is purely didactic, and does not pretend to give any basically new results. In fact, much more general and complicated problems (e.g. particles of arbitrary spin) are treated in literature discussing group-theoretical problems encountered in nuclear physics.

Even for a system with an arbitrary number n of electrons, it is indeed well-known how one proceeds to construct a totally antisymmetric wave function. The procedure is as follows [2]: Let $\psi_1, \ldots, \psi_n$ be the wave functions (basis vectors) associated with an n-dimensional irreducible unitary representation of the orbital permutation group. For every irreducible representation of the permutation group there exists also an associated representation, also irreducible, in which differs only in that all the representative matrices for odd permutations are multiplied by -1. If we use primes to denote the associate representation, and asterisks to denote the conjugate imaginary, then

$$\psi = \psi_1 \psi_1'^* + \psi_2 \psi_2'^* + \ldots + \psi_n \psi_n'^* \tag{1}$$

is obviously the desired totally antisymmetric wave function if the primed basis refers to the spin. This is true since $\psi_1 \psi_1^* + \ldots + \psi_n \psi_n^*$ is the identity representation, and passage to the primes assures that the odd permutations yield a factor -1 rather than $+1$.

Although this well-known result solves in principle the superposition of the spin in a fashion to satisfy the Pauli principle, still there are aspects of the problem which warrant discussion and amplification, as illustrated in our four electron problem. In the first place the associated representation may not exist for the spin system. It is, for example, impossible to generate spin functions antisymmetric in more than two electrons, and then the totally symmetric orbital representation is not allowed by the exclusion principle. Also the degree of degeneracy n of the purely orbital representation has nothing to do with the $2S + 1$ fold degeneracy associated with different spatial orientations of the spin. In other words, when spin is included, one loses sight of the fact that in the purely orbital problem a representation occurs a number of times equal to its dimensionality. It is because of considerations like this that we have thought it worth while to treat the four-electron case in the present paper as an illustration of „how things go".

2. The Four Electron Case

We begin by considering the purely orbital problem of four electrons or, in other words, the permutation group in four objects. We note, first of all, it is isomorphic to the well-known cubic crystallographic point group. This isomorphy is displayed in the Table 1, where the various columns corresponding to the different classes of the group are designated both

in terms of the conventional symbolism used for the various classes of permutations ((ij), (kl), etc.) and those (C_n) of the crystallographic covering operations. This is one of the simplest and nicest examples of isomorphy. It is readily established by labelling the four diagonals of the cube *1*, *2*, *3*, *4* and seeing how they are permuted under the cubic covering operations.

Table 1

Primitive characters for the permutation group in four objects on for the cubic crystallographic point group

	(1) (2) (3) (4)	(12) (34)	(12 34)	(12) (3) (4)	(123) (4)
	E	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1	1
E	2	2	0	0	−1
T_1	3	−1	1	1	0
T_2	3	−1	−1	−1	0

The characters for the five different irreducible representations of our group are displayed in the different rows of the table and labelled according to the notation scheme of M u l l i k e n for representations of the crystallographic point groups. The characters for these different irreducible representations are very easy to derive. Obviously A_1 is the identity representation and A_2 is its associate. The vectorial transformation scheme, i.e. the transformation of ordinary coordinates x, y, z yields T_1 inasmuch as the character associated with this basis is $1 + 2\cos(2\pi/n)$ for C_n, and irreducibility is assured by using the usual test $\Sigma N_c|\chi(C)|^2 = h$ where h is the order of the group and N_c the number of elements in the class C. The representation T_2 follows immediately as the associate of T_1. The character of the remaining representation E then follows from the use of the theorem connected with the regular representation (viz. that it contains all irreducible representations a number of times equal to their respective dimensionalities and has zero values for the characters associated with all elements except the identity).

Another easy way of obtaining the primitive characters displayed in the table is to use the homomorphy of our permutation group in four variables to that in three, — a nice illustration incidentally of homomorphy. This homomorphy is readily established by examining how the three principal cubic axes permute under the cubic covering operations. Using the well-known three different irreducible representations of the permutation group in three variables, one immediately obtains the characters of the

representations A_1, A_2, E. The characters of the three-dimensional representations T_1, T_2 are then readily deduced by using the orthogonality properties and test for an irreducible representation already referred to. In this connection it is helpful to utilize the fact that T_1, T_2 must be associates of each other, and so have the same characters for E, (12) (34), (123) (4) and opposite ones for (12 34) or (12) (3) (4) (In our problem all representations can be taken to be real.) Note that a representation can be its own associate. This is the case, for instance, with E in the table. In finding the two remaining characters in the fashion just discussed we assumed they were not their own associates, but it is readily found that the various orthogonality relations satisfied by characters could not possibly be fulfilled if there were three self-associated representations, i.e. three rows in Table 1 with zero entries for (12 34) and (12) (3) (4).

The regular representation corresponds to product wave functions in quantum mechanics. Since the regular representation contains each irreducible representation a number of times equal to its dimensionality, we see from the table that if we solved the Schrödinger equation and constructed wave functions without regard to the exclusion principle there would be two different non-degenerate states, two doubly degenerate ones whose eigenvalues would be solutions of a quadratic secular equation, and six triply degenerate ones, of two different types, each a solution of a different cubic secular equation.

As already mentioned, not all of the energy levels derived for the purely orbital problem are allowed when one includes spin and the exclusion principle. We therefore now pass to the interesting problem of which of the orbital states are thereby unpermitted, our main excuse for writing the present paper. This problem is equivalent to finding which of the representations have associates which can be constructed for the spin system so that one can build the scalar product given in our Eq. (1). It is easy to find which representations exist for the spin system. The spin wave functions, when decoupled from the orbit, are the sixteen different products (or linear combinations thereof) of the type

$$\delta_i(1)\,\delta_j(2)\,\delta_k(3)\,\delta_l(4)\,, \quad \left(i, j, k, l = \pm\frac{1}{2}\right), \tag{2}$$

with $\delta_{\pm 1/2}=1$, $\delta_{\mp 1/2}=0$ when $s_z = \pm 1/2$. The argument 1, 2, 3, 4 indicates which electron is involved, and the subscript whether its spin is up or down. A product of the type (2) will contribute to the character associated with a given type of permutation only if the latter leaves it invariant. The character associated with a given class is then simply the number of such products. Thus, for example, the permutation (12 34) will leave the expression (2) invariant only if all four indices i, j, k, l have a common value $1/2$ or $-1/2$, and so the corresponding character is 2. In this fashion one finds that the character scheme is that shown in Table 2.

Table 2

Characters for the reducible representation generated by the products of four spin functions

E	(12) (34)	(12 34)	(12) (3) (4)	(123) (4)
16	4	2	8	4

Proceeding in the usual fashion, one finds that the resolution of this 16 dimensional reducible representation into its primitive characters is

$$D_{1/2} \times D_{1/2} \times D_{1/2} \times D_{1/2} = 5A_1 + E + 3T_2. \tag{3}$$

The left hand side can for present purposes be considered as merely notation, and is a statement of the fact that our sixteen dimensional spin manifold is the quadruple direct product of two dimensional manifolds in which each spin is separately space-quantized.

The decomposition (3) of the spin functions into irreducible portions can be obtained almost by inspection, or at least understood in more physical terms, without making the enumeration given in Table 2, if one accepts the fact that each value of the resultant spin corresponds to a different irreducible representation of the permutation group. This fact can be proved by means of the Dirac vector model, or otherwise. The number of times a given spin state occurs can be obtained from the so-called branching rule shown in Fig. 1. The number in circles gives the number of times a given value of the spin occurs. In our four-electron case there are thus respectively 1, 3, 2 states for $S = 2, 1, 0$. These numbers are, however, exclusive of the factor $2S + 1$ resulting from spatial degeneracy. Clearly different orientations of the resultant spin in space do not change the basic behavior or character as regards permutations of the spins which are compounded to the resultant S. The invariant subspaces associated with $S = 2, 1, 0$ thus have dimensionalities 5, 9, 2 respectively. Each dimensionality must be expressible as $n_S l_S(2S + 1)$ where l_S is the demensionality of the irreducible representation associated with S, and n_S is the number of times it is repeated, apart from the factor $2S + 1$. Clearly for $S = 2$ we must have $n_S = l_S = 1$, and the only possibility is the symmetrical representation A_1, since the totally antisymmetric one A_2 is impossible for more than two spins. For $S = 1$ one must have either T_1 or T_2, and $S = 0$ corresponds to the representation E. In each case $n_S = 1$. (The result $n_S = 1$ is a general one valid for an arbitrary number of electrons and is a manifestation of the fact that for given S, and a given value of the corresponding spatial quantum number n_S there is no further decomposition possible into invariant subspaces. However we do not need to utilize this general theorem, as the result $n_S = 1$ flows out automatically in the decomposition process.) This ,,inspection'' proce-

dure unfortunately does not tell us whether $S = 1$ corresponds to T_2 or T_1. That the proper selection is T_2 can be seen from the fact that only this choice will give the value 2 required for (12 34) when all the representations contained in the 16 dimensional manifold are included.

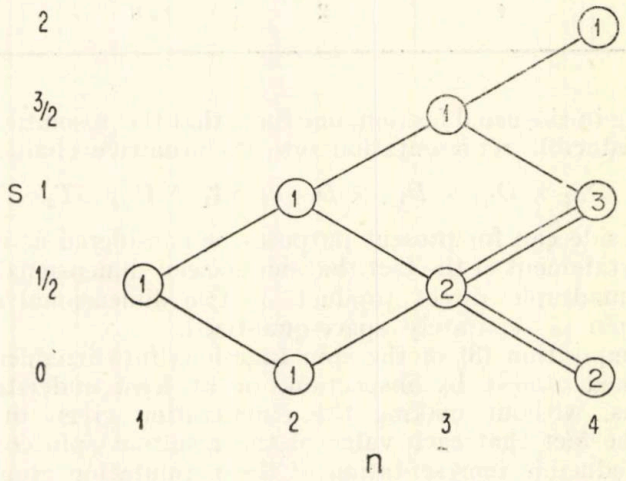


Fig. 1. — The „branching diagram" giving the different values of the total spin S as a function of the number n of electrons in non-equivalent orbits. The number in the circle shows the number of times a state of a given S occurs. The enumeration is exclusive of the spatial-degeneracy factor $2S + 1$.

As the adjoints of A_1, A_2, E, T_1, T_2 are respectively A_2, A_1, E, T_2, T_1, and the spin part involves only A_1, E, T_2, we see that the permitted orbital representations are A_2, E, T_1. The exclusion principle forbids the orbital levels A_1 and T_2, in other words completely throws out the roots of one first degree and the roots of three identical cubic secular equations. Instead the secular equations which remain, after factorization by group theory, are first degree (A_2), cubic (T_1) and quadratic (E), correlated respectively with quintet, triplet, and singlet spatial terms. The only degeneracy is the $2S + 1$ fold one associated with spin orientation. The way the secular equation factors, and the correlation with spin could have been predicted from the branching diagram (Fig. 1) based on the vector model without explicity using group theory. This fact illustrates the statement at the beginning of our paper that the theory of the permutation group is more general than is needed, because of the restrictions imposed by the exclusion principle. Still it is not without interest, and rather instructive to see how things work out when one starts with the

purely orbital permutation problem and traces through which orbital states are ruled out when spin is superposed, because of inability to constrict the totally antisymmetric product given in our Eq. (1).

Received the 2 X 1968

Harward University, U.S.A.

REFERENCES

1. Wigner E., Zeits. f. Physik, 1926, **40**, p. 492.
2. Wigner E., *Gruppentheorie*, Ch. *XIII*.

TEORIA GRUPURILOR PENTRU DEGENERAREA DE PERMUTARE ÎN CAZUL A PATRU ELECTRONI ŞI PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE AL LUI PAULI

(Rezumat)

Se utilizează teoria grupurilor de permutare pentru determinarea valorilor proprii în cazul problemei a patru electroni, subliniindu-se atît rolul restrictiv al principiului de excluziune cît şi faptul că această problemă permite o ilustrare simplă a numeroase concepte ale teoriei grupurilor.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Diagrama care dă diferitele valori ale spinului total S în funcţie de numărul n de electroni în orbite ne-echivalente. Numerele înscrise în cercuri indică de cîte ori apare o stare cu un S dat. Enumerarea este exclusivă la factorul de degenerare spaţială $2S + 1$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C.D. 530.145

LA CONCEPTION QUANTIQUE NONRELATIVISTE DU CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET DES MICROPARTICULES CHARGÉES (I)

PAR

LIVIU SOFONEA

Communication présenté lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 28—30 septembre 1967

1. Le caractère classique du champ électromagnétique

Pour montrer l'essence physique des processus d'interaction entre la radiation électromagnétique et les systèmes des microparticules il faut avant tout considérer le caractère quantique du mouvement. Nous devons considérer le champ comme une entité classique, comme une perturbation extérieure representée d'une manière convenable dans le hamiltonien et exprimée par un nombre habituel, c'est-à-dire une simple fonction de coordonnées et non par un opérateur agissant sur la fonction d'onde. Pour concevoir entièrement le caractère quantique du champ électromagnétique il faut recourir à des raisons qui tiennent de la relativité : on décrit le champ par une fonction d'onde vectorielle $\vec{\psi}$ (satisfaisant une équation d'évolution analogue à l'équation de Schrödinger) et on fait l'analyse du régime variable (apparition et disparition du champ) ce qui suppose simultanément les idées quantiques et relativistes, avec les quelles nous nous proposons dans cet ouvrage d'établir des relations de liaison et de distinction.

L'étude de l'interaction entre la radiation et le système quantique se réduit (dans les limites d'une analyse nonrelativiste) au calcul des probabilités de transition engendrées par l'action du champ électromagnétique. Mais les détails sur le mécanisme intime de couplage entre les champs électromagnétique et électrono-positronique nous échappe, lorsque nous nous bornons uniquement à cette image sur l'interaction. Toutefois on ne saurait considérer en exclusivité le champ électromagnétique comme un objet physique purement classique, mais toutefois son caractère quantique porte seulement sur l'interaction : on suppose la valabilité des lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion, par lesquelles on a réussi à faire une première théorie quasi-phénoménologique de l'interaction, théorie établie sur l'idée de quanta d'énergie [1], [2]. Dans la théorie des quanta sont analysés distinctement trois processus fondamentaux : l'absorbtion

du photon, l'émission forcée et l'émission spontanée, qui sont conçu à la fois comme des processus aléatoires, (donc en accord avec le déterminisme de la mécanique quantique). Les coefficients phénoménologiques de la radiation (introduits par E i n s t e i n) renferment la structure particulière, concrète, du système qu'on considère et par conséquent on les calcule par les moyens de la mécanique quantique. En ce qui concerne les lois de conservation, (lois qu'on admet dans notre aproximation comme une donnée phénoménologique), elles sont justifiéés d'une manière rigoureuse dans l'électrodynamique quantique [3], [4], [5]. L'analyse des résultats du calcul des probabilités de transition [7], [8], montre que la fréquence $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ est contenue dans le spectre de la lumière incidente ; donc la radiation transporte une quanta d'énergie $\hbar\omega = \Delta E$, la seule qui peut être retenue par le système absorbant. La solution de l'équation de Schrödinger contenant des facteurs perturbateurs (spatials et temporels) montre que la transition $E_n \to E_m$ provient justement de cette partie de la perturbation qui dépend du temps avec la fréquence $\omega_{mn} = \Delta E/\hbar$ (la perturbation este décomposée en intégrale Fourier). La probabilité a un caractère de résonance ; son maximum très aigu est dû à la présence de la fonction $\delta(E)$, ce qui montre en outre l'application de la loi de conservation de l'énergie (considérée, elle aussi, du point de vue quantique, donc selon la relation d'imprécision $\Delta E \Delta t \geqslant \hbar$).

Ces conclusions indirectes provenant du calcul quantique basé sur l'équation d'évolution, montrent la convergence des hypothèses fondamentales phénoménologiques au sujet de l'interaction quanta-système, tout en permettant l'interprétation des processus comme une absorbtion du photon (ce qui nous oblige à regarder le champ comme un système corpusculaire). Le processus inverse, qui consiste dans la transition qui a lieu du niveau supérieur E_m vers le niveau inférieur E_n, peut être interpreté dans l'image corpusculaire, comme une émission d'une quanta qui possède precisément l'énergie $\varepsilon = E_m - E_n$, fait justifié par le caractère résonnant de la probabilité. De cette façon on peut calculer les probabilités de transition dans le cas d'émission et d'absorbtion forcées. Au contraire, le processus d'émission spontanée est tout-à-fait inconcevable du point de vue de la mécanique quantique (nonrelativiste) : l'état étant par définition un état stationaire $\Delta E = 0$, l'énergie est une intégrale du mouvement et le système restera à l'infini dans le même état, $\Delta t = \infty$. (On suppose naturellement, l'absence de toute autre perturbation extérieure). Un tel système n-a pas la capacité d'émettre ! Mais en réalité nous avons soulevé ici un problème trop simplifié, un problème purement mécanique, dans lequel on a ignoré la réaction du champ propre. Cette réaction engendrée par le mouvement des microcharges du système, produit un freinage qui mène finalement à l'émission. Le problème se pose d'ailleurs dans les mêmes conditions pour l'électrodynamique classique (le frottement de „radiation") et l'explication qu'on peut donner suppose la double quantification [6], [9].

2. Le mouvement d'une microparticule dans le champ électromagnétique

Pour la description du champ électromagnétique arbitraire d'intensité $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t)$ et $\vec{\mathcal{H}}(\vec{r},t)$ on introduit les potentiels scalaire $V(\vec{r}\,t)$ et vectoriel $\vec{\mathcal{A}}(\vec{r},t)$

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\mathcal{A}}}{\partial t} - \nabla V, \qquad (2.1)$$

$$\vec{\mathcal{H}} = \text{rot}\ \vec{\mathcal{A}}. \qquad (2.1')$$

La hamiltonienne classique $H_{cl} = \frac{1}{2m'}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{\mathcal{A}}\right)^2 + eV$ deviendra par suite un opérateur dont la forme sera obtenue en remplaçant l'impulsion $\vec{p}$ par l'opérateur $\hat{\vec{\mathcal{P}}} = -i\hbar\ \text{grad} \equiv -i\hbar\nabla$ (principe de corespondence)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m'}\left(\hat{\vec{\mathcal{P}}} - \frac{e}{c}\hat{\vec{\mathcal{A}}}\right)^2 + eV \equiv \frac{1}{2m'}\hat{\vec{\mathcal{P}}}^2 - \frac{e}{m'c}\hat{\vec{\mathcal{A}}}\hat{\vec{\mathcal{P}}} + \frac{i\hbar e}{2m'c}\,\text{div}\,\hat{\vec{\mathcal{A}}} + \frac{e^2}{2m'c^2}\hat{\vec{\mathcal{A}}}^2 + e\hat{V} + \hat{U}^{\text{ext}}. \qquad (2.2)$$

Cet opérateur (qu-on postule), a la même forme que l'expression classique, situation déterminé par les lois de simétrie (l'énergie reflète l'invariance des phénomènes lorsque-on change le sens du temps), qui ne soubissent aucune modification dans la mécanique quantique par rapport à la mécanique classique. L'équation de mouvement d'une microparticule de masse m' ,,plonjée'' dans un champ électromagnétique sera

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m'}\left(\hat{\vec{\mathcal{P}}} - \frac{e}{c}\hat{\vec{\mathcal{A}}}\right)^2\psi + eV\psi + U\psi. \qquad (2.3)$$

Dans les chapitres suivants le spin de la particule sera considéré seulement dans certains occasions et dans ce cas-là on va utiliser la description phénoménologique (formalisme des matrices de Pauli [8]), parce-que le spin est une propriété essentiellement relativiste [9]...[11]. Si on écrit les équations du mouvement à l'aide des paranthèses quantiques de Poisson, le calcule fait pour les valeurs moyennes nous donne le résultat suivant:

$$m'\frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} + e\bar{\mathcal{E}}_x + \frac{e}{2c}\left\{\overline{\left(\mathcal{H}_z\frac{d\hat{y}}{dt} + \frac{d\hat{y}}{dt}\mathcal{H}_z\right)} - \overline{\left(\mathcal{H}_y\frac{d\hat{z}}{dt} + \frac{d\hat{z}}{dt}\mathcal{H}_y\right)}\right\}. \qquad (2.4)$$

On voit tout suite que la relation est analogue à l'équation classique

de Newton appliquée à la valeur moyenne de la coordonnée. Les états stationnaires existent seulement dans des cas particuliers (par exemple quand $\vec{\mathcal{H}}$ est constant). Les fonctions d'onde ψ sont soumises à une condition particulière : l'invariance d'étalonnage (qui est d'ailleurs la même que dans la mécanique classique)

$$\vec{\mathcal{A}}' = \vec{\mathcal{A}} + \nabla f, \quad V' = V - \frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}, \tag{2.5}$$

$$\psi' = \psi e^{\frac{i e}{\hbar c} f(x,y,z,t)}, \tag{2.6}$$

où $f(x,y,z,t)$ est une fonction arbitraire. En effet on peut vérifier sur le champ que la probabilité de la localisation $|\psi'|^2 = |\psi|^2$ et la densité de courant $\vec{\mathcal{J}} = \frac{i\hbar}{2m'}\{\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\} - \frac{e}{m'c}\vec{\mathcal{A}}|\psi|^2 = \vec{\mathcal{J}}'$ ne change pas et ne dépend pas du potentiel vectoriel $\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}, t)$ [7], [8].

3. L'absorbtion et l'émission de la radiation

Considérons la valeur d'une onde électromagnétique (composante électrique) dans le point x, en négligeant d'abord la variation de la phase dans le domaine atomique $x \approx a$. Donc la perturbation est presque uniforme dans tout l'espace occupé par „l'atome" et par conséquent elle a un caractère purement temporel

$$\vec{\mathcal{E}}(x,t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos\left(\omega_0 t - \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \simeq \vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\omega_0 t) = \vec{\mathcal{E}}(t). \tag{3.1}$$

La perturbation s'exprime par le moment électrique dipolaire

$$W(\vec{r},t) = -eV = +e(\vec{\mathcal{E}}\vec{r}) \equiv -e\vec{\mathcal{E}}\vec{\mathcal{D}} \equiv -\vec{\mathcal{E}}(t)(\vec{1}\vec{\mathcal{D}}). \tag{3.2}$$

Appliquant les méthodes de la mécanique quantique, nous pouvons calculer la mouvement décrit par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}^0\psi + \hat{W}(\vec{r},t)\psi \tag{3.3}$$

(on développe le champ électromagnétique et la perturbation également, en intégrale Fourier). La probabilité de transition qu'on obtient est

$$\mathcal{P}_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|W_{mn}(\omega_{mn})\right|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\mathcal{E}(\omega_{mn})\right|^2\left|\vec{1}\vec{\mathcal{D}}_{mn}\right|^2. \tag{3.4}$$

$\mathcal{E}(\omega_{mn})$ est une composante Fourier apartenant à la fréquence ω_{mn} et $\vec{\mathcal{D}}_{mn}$ est l'élément de matrice du vecteur moment électrique du système. Considérons maintenant la partie d'énergie $E(\omega)$ qui passe dans l'intervalle t du temps, avec la vitecsc c (et la fréquencc ω)

(3.5) $$E(\omega) = c\,|\mathcal{E}(\omega)|^2 \equiv \rho(\omega)\,c\,t$$

et désignons par ρ la densité d'énergie rayonnante, on obtient pour la probabilité en unité de temps la formule importante:

(3.6) $$p_{mn} \equiv \frac{\mathcal{P}_{mn}}{t} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\vec{1}\vec{\mathfrak{D}}_{mn}\right|^2 \rho(\omega_{mn}) = \frac{4\pi^2}{\hbar_3}\left|\vec{\mathfrak{D}}_{mn}\right|^2 \cos\Theta_{mn}\,\rho(\omega),$$

où Θ_{mn} est l'angle entre le vecteur $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}$ et la direction $\vec{1}$ de la polarisation du champ lumineux. Par la suite on procède au calcul du coefficient phénoménologique. La théorie semiquantique montre l'égalité des coefficients d'absorbtion et d'émission (induite) $b_m^n = b_n^m$, fait physique qui traduit la réversibilité des processus optiques. Dans la théorie quantique cette réversibilité est dûe à $\hat{W}_{mn} = \hat{W}^*_{mn}$ (l'opérateur $\hat{W}$ doit être hermitien). Cette affirmation est fondée essentiellement sur le principe de microréversibilité (énoncé dans la théorie des collisions atomiques) et sur la simétrie de l'équation quantique d'évolution qui garde sa forme si on change le sens du temps et des vitesses [12], [13].

Le coefficient d'émission spontanée a_m^n est directement lié à b_m^n, par une relation établie dans la théorie phénoménologique (relation établie à partir des raisons statistiques) $a_m^n/b_m^n = \hbar\omega^3/(8\pi^3c^3)$ et par conséquent on peut calculer la probabilité d'émission spontanée d'une quanta d'énergie $\hbar\omega$ dans l'angle spatial $d\Omega$ (la double polarisation de l'onde sera notée à l'aide d'un indice α)

(3.7) $$d\mathcal{P}^1_{\text{spont}} = \frac{\omega^3_{mn}}{2\pi c^3\hbar}\left|\vec{\mathfrak{D}}_{mn}\right|^2 \sin^2\Theta_{m\,n}\,d\Omega;\ \alpha = 1,$$

(3.8) $$d\mathcal{P}^\alpha_{\text{spont}} = a_m^{n\alpha}\,d\Omega = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3}\,b_m^{n\alpha}\,d\Omega \qquad d\mathcal{P}^2_{\text{spont}} = 0 \quad \alpha = 2.$$

L'énergie radié pendant une seconde dans un angle spatial élementaire, sera :

(3.9) $$d\left(\frac{dE}{dt}\right) = d\,\mathcal{P}_{\text{spont}}\,\hbar\,\omega_{mn} = \frac{\omega^4_{mn}}{2\pi c^3}\left|\vec{\mathfrak{D}}_{mn}\right|^2 \sin^2\Theta'_{mn}\,d\Omega,$$

(3.10) $$\frac{dE}{dt} = \frac{4\omega^4_{mn}}{3c^3}\left|\vec{\mathfrak{D}}_{mn}\right|^2.$$

Si on fait l'intégrale sur les angles on obtient un résultat remarquable qui présente d'ailleurs une étroite analogie avec le même résultat obtenu dans la théorie classique d'un oscillateur de fréquence propre $\omega_0 = \omega_{mn}$ et de valeur moyenne du moment $\overline{|\vec{\mathfrak{D}}_{\text{clasic}}|^2} = 2|\vec{\mathfrak{D}}_{mn}|^2$. Au point de vue formel le caractère quantique est contenu dans les éléments de matrices.

4. Les transitions permises et interdites

Quand $\vec{\mathfrak{D}}_{mn} = 0$ l'absorbtion de la fréquence ω_{mn} n'est pas posible. Le système ne peut pas émettre cette fréquence ni par transition forcée, ni par transition spontanée, bien que le système possède les niveaux respectifs E_m et E_n. Cependant la transition peut se réaliser par des chocs atomiques [14]. Dans le cas d'un oscillateur harmonique si on calcule (en utilisant les équations du mouvement périodique) la matrice $e(\mathfrak{X})_{mn}$, on constate que ses valeurs différents de zéro se réduisent à $\omega_{mn} = \omega_0 (m - n) = \pm \omega_0$. Donc la seule fréquence possible est la fréquence propre ω_0 ; $(m = n + 1)$. Cette approximation est bonne pour $\lambda \gg a \approx \sqrt{\hbar/(m'\omega_0)}\sqrt{n + 1/2}$, donc pour des amplitudes petites. Dans le cas d'un oscillateur non-harmonique ayant l'énergie potentiele $U = K^{(2)}x^2 + K^{(3)}x^3$ on obtient dans la deuxième approximation l'énergie d'un niveau quelconque k. L'énergie obtenue est proportionelle à $(\mathfrak{X}^3)_{mn}$, d'où, en faisant un triple produit matriciel de $(\mathfrak{X})_{mn}$, on obtient les niveaux différents de zéro E_k et les règles de sélection. L'approximation est valable pour les niveaux assez bas (donc pour des amplitudes réduites). Dans le cas de l'électron optique, avec les fonctions d'onde $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\mathcal{P}_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$, on obtient des règles de sélection bien connus : $\Delta m = 0, \pm 1$, $\Delta l = \pm 1$, ce qui nous montre que la variation du moment cinétique se produit par des valeurs consécutives et en conséquent on peut supposer que le spin du photon doit être un nombre entier. La théorie quantique a réussi au surplus à calculer les intensités de la radiation, qui dépendent des conditions d'excitation [15], [16].

5. La radiation quadrupolaire

Considérons maintenant une radiation avec une phase variable à l'intérieur du système (noyau), donc une perturbation spatio-temporelle qui, selon l'expression (2.2) du hamiltonien, peut s'écrire

$$\hat{W}(\vec{r},t) = \frac{e}{m'c}\hat{\vec{\mathcal{A}}}\hat{\vec{\mathcal{P}}} = -\frac{i\hbar e}{m'c}\hat{\vec{\mathcal{A}}}\nabla. \tag{5.1}$$

En décomposant $\vec{\mathcal{E}}(r, t)$ et $\vec{\mathcal{A}}(r,t)$ en intégrale Fourier, on calcule les éléments de matrice de la perturbation $\hat{W}$ et alors, en utilisant le résultat (3.4) de la mécanique quantique on obtient une formule qui présente quelques analogies avec (3.4),

$$p_{mn} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}\left|\vec{1}\,\vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k})\right|^2 \rho(\omega_{mn}), \tag{5.2}$$

$$\vec{\mathfrak{D}}_{mh}(\vec{k}) \equiv \frac{\hbar e}{m'\omega_{mn}}\int \psi_m^* e^{i\vec{k}\vec{r}}\nabla\psi_n(\mathrm{d}\vec{r}). \tag{5.3}$$

Pourtant $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}$ n'a pas maintenant le sens d'un moment électrique sans aucune liaison avec la radiation (et par conséquent déterminé en exclusivité par les caractères du système), mais au contraire $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k})$ dépend directement de $\vec{k}$ (vecteur d'onde). Pour rayons à longueur d'onde courte on va obtenir, bien sur, des autres coefficients phénoménologiques. Nous ne pouvons pas envisager maintenant le système uniquement comme un ensemble de dipôles possédant les moments $\mathfrak{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ (donc, comme des oscillateurs avec les fréquences ω_{mn}), mais comme un ensemble de courants et de charges distribués dans l'espace et animés d'un mouvement harmonique dont la fréquence est ω_{mn}. Si on développe $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ en série selon les puisances de $\vec{k}\vec{r}$ ($ka = 2\pi a/\lambda \ll 1$) et si on précise avec l'indice 0 les fonctions d'onde (différent de zèro à l'interieur du „noyau") on peut finalement obtenir :

$$(5.4)\quad \vec{\mathfrak{D}}_{mn}(\vec{k}) = \frac{\hbar e}{m'\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} \nabla \psi_n^0 \, (\mathrm{d}\vec{r}) + \frac{i\hbar e}{m'\omega_{mn}} \int \psi_m^{0*} (\vec{k}\vec{r}) \nabla \psi_n^0 \, (\mathrm{d}\vec{r}) + \ldots =$$

$$= \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^{(1)} + \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^{(2)} + \ldots \; .$$

Il faut analyser la première expression et dans ce but on exprime l'opérateur d'impulsion par rapport à l'opérateur de la coordonnée (la liaison etant donnée par les équations du mouvement : les paranthèses de Poisson). On peut montrer aisément que la première expression représente le terme dipolaire, dont la contribution dans la somme sera décissive. Quant le terme dipolaire $\vec{\mathfrak{D}}_{mn}^{(1)} = -e(\vec{r})_{mn}$ est nul la radiation sera déterminée par le deuxième facteur. Pour dégager son sens physique on procède à une décomposition en deux parties : la radiation quadrupolaire électrique et la rahiation dipolaire magnétique

$$(5.5)\qquad \vec{\mathfrak{D}}_{mn}^{(2)} = (\vec{Q}_1)_{mn} + (\vec{Q}_2)_{mn} = -i(\vec{k}\vec{Q}_{mn}^{\text{cuadrup}}) + [\vec{n}^0 \times \vec{\mathfrak{M}}_{mn}] ;$$

Q_{mn} est le tenseur moment électrique quadrupolaire, $\vec{n}^0$ — le vecteur unitaire qui nous indique la direction de la radiation, $\vec{\mathfrak{M}}_{mn}$ — le moment magnétique qui est toujours proportionnel au moment mécanique. (Pour l'atome par exemple : $\frac{-e}{2m'c}\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathfrak{M}}$). Les règles de sélection déduites par une multiplication matricielle, sont $\Delta l = 0$ et $\Delta l = 2$ pour l'émission quadrupolaire (donc un saut de deux unités), et $\Delta l = 0$, $\Delta m = \pm 1$ pour la radiation dipolaire magnétique. Formellement le caractère quantique s'exprime par les éléments de matrices qu'on peut calculer effectivement si on connaît le mouvement du système.

6. La radiation multipolaire

Nous avons fait aussi une analyse quantique de la méthode classique de calcul de la radiation, en prenant pour point de départ l'expression classique du vecteur de Poynting. La radiation d'un système de charges mobiles se caractérise tres bien par la valeur moyenne du flux de la radiation [3], [6], [17], [18]

$$\bar{\vec{S}} = \frac{\vec{k}k}{2\pi c}\frac{1}{r^2}\left|\int \vec{j}_\perp(\vec{r}')e^{i(\vec{k}\vec{r}')}(\mathrm{d}\vec{r}')\right|^2, \tag{6.1}$$

où $\vec{j}_\perp$ est la composante du vecteur densité de courant $\vec{j}(\vec{r}')$ perpendiculaire sur la direction du rayonnement. L'élément différentiel de volume est $(\mathrm{d}\vec{r}') \equiv \mathrm{d}x'\mathrm{d}y'\mathrm{d}z'$; l'accent indique les positions à l'intérieur de l'espace où se trouvent les courants ; r représente la distance qui sépare l'origine des axes du point d'ou l'on fait la mesure (ses coordonnées sont x, y, z). L'expression $e^{i(\vec{k}\vec{r}')}$ peut s'écrire en deux formes différentes

$$e^{i(\vec{k}\vec{r}')} = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{[i(\vec{k}\vec{r}')]^{l-1}}{(l-1)!} = 1 + i(\vec{k}\vec{r}') - \frac{1}{2!}(\vec{k}\vec{r}')^2 + \ldots \tag{6.2}$$

$$e^{ikr'\cos\theta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{k}\sum_{l=1}^{\infty}(2l-1)i^{l-1}X_{l-1}(kr')P_{l-1}(\cos\theta). \tag{6.3}$$

La partie radiale s'exprime par les fonctions Bessel $J_{l+1/2}(kr')$ et parce que $kr' \ll 1$, c'est précisement les expressions asymptotiques qu'il faut utiliser ici. La partie angulaire s'éxprime par les polynommes de Legendre

$$e^{ikr'\cos\theta} \approx \sum_{l=1}^{\infty}\frac{i^{l-1}(kr')^{l-1}P_{l-1}(\cos\theta)}{1.3.5\ldots(2l-3)} = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{i^{l-1}2^{l-1}(l-1)!P_{l-1}(\cos\theta)}{(2l-2)!}(kr')^{l-1} \tag{6.4}$$

Le vecteur qui nous donne l'énergie de la radiation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\bar{\vec{S}} = \frac{\vec{k}k}{2\pi c}\frac{1}{r^2}\left|\int \vec{j}_\perp(\mathrm{d}\vec{r}') + ik\int \vec{j}_\perp r'\cos\theta\,(\mathrm{d}\vec{r}') - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{6}k^2\int \vec{j}_\perp r'^2(3\cos^2\theta - 1)(\mathrm{d}\vec{r}')\ldots\right|^2 = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \ldots \tag{6.5}$$

Chaque expression de la somme représente un ordre de multipolarité (on remarque que le multipôle contient $\vec{j}_\perp$ et non pas les coordonnées). Si on fait appel à l'équation de continuité $i\omega_0\rho + \mathrm{div}\,\vec{j} = 0$ on peut montrer

que la première expression signifie le moment dipolaire $\int j_x(\mathrm{d}\vec{r}') = i\omega\int \rho_0(\vec{r}')x'(\mathrm{d}\vec{r}') = i\omega\,\mathfrak{D}_x$, la deuxième le moment quadrupolaire, etc. Il faut attirer l'attention sur le fait que d'habitude le développement en série est fait dans l'électrodynamique classique d'après l'indice l qui prend ses valeurs entières à partir de 0. Mais en réalité, parce que les polynomes sphériques décrivent des états de moment cinétique (du photon) on doit partir de la valeur $l = 1$. (On a utilisé ainsi d'une manière tacite la règle quantique du moment cinétique du photon, donc une caractéristique bien quantique).

À l'echelle microscopique la densité de courant sera $\vec{j} = \vec{v}\rho = \frac{\vec{p}}{M}eN$ (N est le nombre de microparticules chargées dont la charge individuelle est e et la vitesse $\vec{v}(\vec{r})$) ; donc

$$\vec{S} = \frac{\vec{k}k}{2\pi c}\frac{1}{r^2}\left|\int e^{i(\vec{k}\vec{r})}\frac{e}{M}\vec{p}_\perp N(\vec{r})(\mathrm{d}\vec{r})\right|^2. \tag{6.6}$$

Ces résultats classiques sont soumis à une opération de quantification s on remplace le nombre des particules dans le volume unitaire par la probabilité de présence. On doit mettre la fonction $|\psi(\vec{r}')|^2$ qui obéit à l'équation de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$. L'impulsion devient l'opérateur $\vec{p}_\perp \to \hat{\vec{\mathcal{P}}}_\perp \equiv \frac{\hbar}{i}\mathrm{grad}_\perp$. Plus exactement dans les formules d'une valeur moyenne ce n'est pas ψ^2 qui est utilisé mais aussi doit-on remplacer ψ^2 par les fonctions d'onde des états initiaux et finaux dans une disposition dictée par la mécanique quantique

$$\vec{S} = \frac{\vec{k}k}{2\pi c}\frac{1}{r^2}\left|\int \psi_m^* e^{i(\vec{k}\vec{r}')}\frac{e}{M}\hat{\vec{\mathcal{P}}}_\perp \psi_n(\mathrm{d}\vec{r}')\right|^2. \tag{6.7}$$

Pour un ensemble composé de N microparticules on peut écrire

$$\vec{S} = \frac{\vec{k}k}{2\pi c}\frac{1}{r^2}\left|\int \psi_m^* \sum_{s=1}^{N} e^{i(\vec{k}\vec{r}_s')}\frac{e_s}{M_s}\hat{\vec{\mathcal{P}}}_{\perp s}\psi_n(\mathrm{d}\vec{r}')\right|^2. \tag{6.8}$$

Le nombre des photons qui passent dans l'unité de temps à travers une surface unitaire (1 cm^2) qui se trouve sur une sphère ayant le rayon r, s'obtient aisément : il faut faire le rapport entre la valeur absolue du vecteur de rayonnement et l'énergie $\hbar\omega$ de la quanta émise. Pour obtenir

la probabilité d'émission on doit intégrer $N(\theta, \varphi) = \frac{\bar{S}}{\hbar\omega} r^2$ à l'égard des angles θ et φ. C'est la constante de désintégration par la radiation! [17]. Sa valeur inverse est la durée moyenne (vie moyenne)

$$(6.9) \qquad \Lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \int \psi_m^* \sum_{s=1}^{N} e^{i(\vec{k}\vec{r}'_s)} \frac{e_s}{M_s} \hat{\vec{\mathcal{P}}}_{\perp s} \psi_n (\vec{dr}') \right|^2 \sin\theta \, d\theta d\varphi,$$

$$(6.10) \quad \frac{1}{\tau} = \sum_l \frac{1}{\tau_l} = \sum_l \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \psi_m^* \sum_{s=1}^{N} \frac{[i(\vec{k}\vec{r}'_s)]^{l-1}}{(l-1)!} \frac{e_s}{M_s} \hat{\vec{\mathcal{P}}}_{\perp s} \psi_n (\vec{dr}') \right|^2 \sin\theta \, d\theta d\varphi,$$

$$(6.11) \quad \frac{1}{\tau} = \sum_l \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \psi_m^* \sum_{s=1}^{N} \frac{(2ikr'_s)^{l-1}(l-1)!}{[2(l-1)]!} P_{l-1}(\cos\theta) \frac{e_s}{M_s} \hat{\vec{\mathcal{P}}}_s \psi_n (\vec{dr}') \right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi.$$

La radiation est déterminée principalement par le premier terme non nul du développement. (L'état E1, E2, M1, etc.; en général radiationé electrique 2^l polaire et magnétique 2^{l-1} polaire).

La radiation magnétique propre (le cas des noucléons est le plus remarquable) peut être considérée de la même manière. En effet, dans l'expression pour l'énergie de dipôle électrique $\bar{\bar{S}}_{\text{dipol}} = \frac{\vec{k}\vec{k}}{2\pi c} \frac{1}{r^2} |\omega \vec{\mathfrak{D}}_{\perp}|^2$ on remplace $\vec{\mathfrak{D}}_{\perp}$ par le dipôle magnétique de moment $\vec{\mu}_{\perp}$; $\vec{\mu}_{\perp}$ est une expression quantique qui se traduit par les matrices de Pauli (théorie non relativiste). La probabilité d'une transition radiative multipolaire dûe aux courants et aux spins, se calcule par la formule

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{courant}}} + \frac{1}{\tau_{\text{magn}}} = \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| \int \psi_m^* \sum_{s=1}^{N} e^{i(\vec{k}\vec{r}'_s)} \left[\frac{e_s}{M_s} \hat{\vec{\mathcal{P}}}_{\perp s} + \right. \right.$$

(6.12)

$$\left. \left. + \omega \mu_s \hat{\vec{\sigma}}_{\perp s} \right] \psi_n (\vec{dr}') \right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi.$$

Les règles de sélection sont d'origines différents. D'abord il faut tenir compte de la loi de conservation du moment cinétique total dans le système photon-noyau. Cette règle concerne l'indice quantique $l \equiv J$ et son origine et à la fois quantique et relativiste: le spin du photon. En suite, il faut observer la règle de parité (la simétrie de la fonction d'onde). C'ette règle est elle aussi une règle quantique, mais par rapport au mouvement des microparticules et non à la radiation.

Dans la seconde partie de cette Note on va étudier les aspects concernant le caractère quantique de la radiation [19], tout en nous limitant, pour l'interaction du champ électromagnetique avec les systèmes quantiques, seulement à des effectes non-relativistes.

Institut Polytechnique, Brashov,
Chaire de Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. Планк М., *Теория теплового излучения.* ОНТИ, 1935.
2. Лоренц Х. А., *Теория излучения.* Гостехиздат, 1941.
3. Tamm I., *Bazele teoriei electricității.* Ed. tehn., Buc., 1956.
4. Landau L., Lifșiț E., *Teoria cîmpului.* Ed. tehn., Buc., 1965 (traduit du russe).
5. Novacu V., *Introducere in electrodinamică.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1959.
6. Heitler W., *The Quantum Theory of Radiation.* Oxford, 1954.
7. Landau L., Lifșiț E. *Mecanica cuantică.* Ed. tehn., Buc., 1965 (traduit du russe).
8. Blohințev D., *Bazele mecanicii cuantice.* Ed. tehn., Buc., 1954 (traduit du russe).
9. Dirac P. A. M., *The Quantum Theory of Radiation.* Oxford, 1948.
10. Messiah A., *Mécanique quantique.* Dunod, Paris, 1959.
11. Ivanenko D., Sokolov A., *Teoria clasică a cîmpului.* Ed. tehn., Buc., 1953 (traduit du russe).
12. Мотт Ф., Массей Х., *Теория атомных столкновений.* ОНТИ, 1936.
13. Maier M., *Cîmpuri cuantice și particule elementare.* Ed. tehn., Buc., 1956.
14. Кондон Е., Шортлей Х., *Теория атомных спектров.* Гостехиздат, 1949.
15. Bădărău E., Popescu I., *Gaze ionizate.* Ed. tehn., Buc., 1960.
16. Eliașevici M. A., *Spectroscopia atomică și moleculară.* Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1966.
17. Sanielevici A., Bogdan D., *Structura nucleului și tranzițiile radioactive.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1958.
18. Malearov V. V., *Bazele teoriei nucleului atomic.* Ed. tehn., Buc., 1961 (traduit du russe).
19. Sofonea L., *Asupra concepției cuantice relativiste a fotonului.* St. și cerc. mat., Ed. Acad., Buc., 1966, **18**, *9.*

CONCEPȚIA CUANTICĂ NERELATIVISTĂ A CÎMPULUI ELECTROMAGNETIC ȘI A MICROPARTICULELOR ÎNCĂRCATE (I)

(Rezumat)

Se analizează proprietățile cele mai generale ale cîmpului electromagnetic și ale interacțiunii sale cu sistemele de microparticule, considerîndu-se mișcarea acestora în acord cu legile mecanicii cuantice. Se cercetează mecanismul absorbției și emisiei radiației, radiația dipolară, cuadrupolară și multipolară generală.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA I
MATEMATICĂ. MECANICĂ TEORETICĂ. FIZICĂ

C. D. 538.63

EFFETS GALVANOMAGNÉTIQUES DANS LE CARBON SPECTRAL DOPÉ AVEC DIFFÉRENTS MÉTAUX

PAR

CORNELIA CIOBANU et MARCEL MOISE

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 28—30 septembre 1967

1. Introduction

Du point de vue électrique les carbons graphitiques policristallins présentent des propriétés semiconductrices et pour les caractériser il est important d'étudier les effets galvanomagnétiques qui rendent des informations sur leurs propriétés électroniques. L'étude des propriétés électriques du carbon graphitique a constitué l'objet d'un nombre réduit de recherches qui se réfèrent surtout aux carbons graphitiques monocristallins [1], [2]. Peu de travaux regardent les carbons graphitiques policristallins [3], [4]. En général on étudie l'effet Hall, la magnétorésistance et leur variation avec la température. Parmi les facteurs qui présentent une influence sur les propriétés électroniques outre la température, il faut retenir la pression et les impurités.

Dans le travail présent on a étudié l'effet Hall et la magnétorésistance pour deux types de carbons graphitiques policristallins, dopés avec différents métaux. À l'aide de la constante Hall et de la résistivité, on a déterminé le nombre des porteus de charge et leur mobilité.

2. Méthode de travail

On a utilisé l'appareillage et la méthode clasique de recherche, utilisés aussi dans un travail antérieur [5], sauf quelques modifications qui regardent la mesure de la tension Hall. Celle-ci a été determinée au moyen d'un dispositif potentiométrique qui a éliminé la différence de potentiel parasite se produisant dans l'absence du champ magnétique.

Les carbons policristallins qui font l'objet de ce travail ont été: le type A — un carbon graphitique spéctral SU (Elektrokarbon — Tchechoslovaquie) et le type B — un carbon graphitique industriel utilisé comme électrode dans l'électrolyse. Le carbon du type B contient des traces de différents métaux, qu'on a décelé à l'aide de l'analyse spectrale.

Pour l'étude de l'effet Hall et de la magnétorésistance on a utilisé des échantillons de $28 \times 7 \times 1{,}4$ mm³.

Le dopage des échantillons avec des divers métaux a été réalisé par diffusion thermique en utilisant les sels des métaux respectifs, qui se décomposent facillement à la température de travail, en éliberant le métal (chlorures, azotates, acétates). Pour le dopage, l'échantillon a été poudré avec le sel du métal respectif, pris sour forme de poudre fine et ensuite chauffé à la température d'approximativement 1 000 °C par le passage d'un courant électrique de 50 A durant 50 secondes. La température de l'échantillon pendant le dopage a été mesuré avec un pyromètre optique. Il faut souligner que les échantillons non dopés ne subissent aucune modification de leurs propriétés électroniques à la suite du traitement thérmique.

3. Résultats des recherches

a) On a déterminé la constante Hall des échantillons non dopés du type A et B et puis on a déterminé la constante du même échantillon dopé avec les éléments suivants: B, K, Ni, Zn, Sb, Tl, Pb, Th et U.

Les mesures de la constante Hall ont été effectuées dans un champ magnetique d'induction $B = 1{,}2$ T et l'alimentation des échantillons a été faite avec un courant de 1 A. La tension Hall a été mesurée avec un galvanomètre de sensibilité 10^{-6} V/mm/m.

Les tableaux 1 et 2 présentent les résultats obtenus pour les deux types de carbon, en ce qui concerne la constante de Hall. On y trouve les valeurs de la constante R_H avant et après le dopage ainsi que la variation qu'elle a subie sous l'infuence de l'impureté. On remarque que l'impu-

Tableau 1

Échantillon	Dopage	R_H $\times 10^8$m³/C		ΔR_H $\times 10^8$m³/C
		avant dopage	après dopage	
Carbon type A	B	8,12	9,40	+1,28
	K	7,63	8,46	+0,83
	Ni	6,37	7,35	+0,98
	Zn	9,07	9,95	+0,88
	Sb	7,28	8,42	+1,14
	Tl	8,27	8,85	+0,58
	Pb	8,23	8,12	−0,11
	Th	7,71	9,25	+1,53
	U	6,88	7,95	+1,07

rification du carbon de type *A* (le carbon spectral) détermine une modification plus grande de la constante R_H que dans le cas du carbon du type *B*. En général la constante R_H prend une valeur plus grande après l'impurification, à l'exception du carbon spectral dopé avec du plomb, pour lequel la valeur de la constante R_H est plus petite que dans l'échantillon non dopé.

Tableau 2

Echantillon	Dopage	R_H $\times 10^8 m^3/C$		ΔR_H $\times 10^8 m^3/C$
		avant dopage	après dopage	
Carbon type *B*	B	4,92	5,03	+0,11
	K	4,75	5,25	+0,55
	Ni	4,25	4,25	—
	Te	4,87	5,42	+0,55
	Pb	5,02	5,30	+0,28
	Th	5,25	6,22	+0,97
	U	4,43	5,30	+0,87

b) On a étudié la magnétorésistance des échantillons en utilisant un champ magnétique d'induction $B = 1,2$ T. Le tableau 3 représente les valeurs de la magnétorésistance obtenus pour les deux types de carbon, avant et après le dopage. En général on a constaté un diminution de la magnétorésistance par le dopage, exceptant les échantillons dopés de Ni, où la magnétorésistance est plus grande après le dopage.

Tableau 3

Dopage	$\Delta R/R(\%)$			
	Carbon type *A*		Carbon type *B*	
	avant dopage	après dopage	avant dopage	après dopage
B	9,40	7,64	3,08	3,00
K	11,05	6,41	7,57	4,97
Ni	8,73	9,17	2,69	2,90
Zn	18,35	8,40	—	—
Sb	19,80	9,37	—	—
Tl	8,16	8,03	6,45	6,40
Pb	13,15	7,63	5,96	3,91
Th	6,38	6,21	4,41	2,71
U	5,35	5,37	8,52	5,57

c) En considérant que la conductibilité électrique est déterminée par des porteurs de charge d'un même type, on a calculé leur nombre n et leur mobilité μ à l'aide de la constante Hall et de la résistivité ρ ($n = 1/(eR_H)$ et $\mu = R_H/\rho$).

Les résultats obtenues sont présentés dans les tableaux 4 et 5 pour les deus types de carbon.

Tableau 4

Echantillon	Dopage	Avant dopage		Après dopage	
		n $\times 10^{-25}m^{-3}$	μ $\times 10^{4}m^{2}/(Vs)$	n $\times 10^{-25}m^{-3}$	μ $\times 10^{4}m^{2}/(Vs)$
Carbon type *A*	B	7,70	26,10	6,62	25,60
	K	8,30	20,20	7,39	10,80
	Ni	9,82	18,05	8,50	24,50
	Zn	6,90	16,50	6,28	24,90
	Sb	8,59	21,50	7,42	23,50
	Tl	7,56	30,10	7,06	23,60
	Pb	7,60	19,50	7,70	24,50
	Th	8,10	19,95	6,73	22,90
	U	9,10	16,50	6,97	27,60

Tableau 5

Echantillon	Dopage	Avant dopage		Après dopage	
		n $\times 10^{-25}m^{-3}$	μ $\times 10^{4}m^{2}/(Vs)$	n $\times 10^{-25}m^{-3}$	μ $\times 10^{4}m^{2}/(Vs)$
Carbon type *B*	B	12,70	7,73	12,42	9,50
	K	13,15	6,12	11,90	9,37
	Ni	14,70	6,80	14,70	7,33
	Zn	—	—	—	—
	Sb	—	—	—	—
	Tl	12,85	9,35	11,53	11,35
	Pb	12,45	11,90	11,80	10,60
	Th	11,90	8,26	10,05	10,05
	U	14,10	6,75	11,80	6,50

4. Conclusions

1. En général on constate que le nombre des porteurs diminue à l'exception du carbon spectral dopé avec du Pb qui présente une légère augmentation. En ce qui concerne les mobilités par impurification elles subissent des modifications dans les deux senses.

2. Le dopage des deux types de carbons policristallins par des métaux détermine une modification de leurs propriétés électroniques, plus marquée pour le carbon policristallin le plus pur.

Institut Polytechnique, Jassy
Chaire de Physique

BIBLIOGRAPHIE

1. Bhattacharya R., Ind. J. Physics, 1965, **39**, *2*, p. 53.
2. Bhattacharya R., Ind. J. Physics. 1965, **39**, *4*, p. 163.
3. Pacault A., Marchaud A., J. Chim. Phys, 1960, **57**, p. 873 et 892.
4. Soule D. E., Phys. Rev., 1958, **112**, p. 608.
5. Calinicenco N., Ruscior C., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **IX (XV)**, *3—4*, p. 101.
6. Simore Gromb, C.r. Acad. Sci. Paris, 1963, **236**, p. 4002.

EFECTE GALVANOMAGNETICE LA CĂRBUNELE SPECTRAL DOTAT CU DIFERITE METALE

(Rezumat)

Se studiază efectul Hall şi magnetorezistenţa la două tipuri de cărbuni grafitici policristalini dotaţi cu diferite metale. Utilizînd constanta Hall şi rezistivitatea s-au determinat numărul purtătorilor de sarcină şi mobilitatea lor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECȚIA II

CHIMIE

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ II

ХИМИЯ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION II

CHEMISTRY

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

D. C. 622.357.2; 545.33

THE STUDY OF THE DETERMINATION OF THE TRACES OF THE ELEMENTS BY ANODIC VOLTAMPEROMETRY

BY

AL. DUCA and MARIA GĂBURICI

Paper presented at the Republican Conference on Analitical Chemistry, Constantza, the 24—28 September 1969

1. Introduction

In the classical polarography with dropping mercury electrodes, it can be determined depolarizators in the domain of concentration 10^{-3}... $10^{-5}M$. With stationary electrodes it enlarges the field of the quantitative determination of the element, as well as the possibility of separation and concentration of those.

A considerable increase of sensitivity it can be realised by electroanalytical deposit of the elements which can be determined on the stationary mercury electrode, followed by anodic stripping of the formed amalgam.

This variant has an enough great field of application because it is utilized not only for inorganic substances (cations and anions) but for the organic substances by direct and indirect methods.

It applies a constant potential of the stationary electrode for concentrating electrolysis, followed by linearly changing voltage for the anodic stripping.

On the basis of the relations between the concentration of the element from the solution and the anodic stripping peak height, we can determine the concentration of the element from the analysed test by the calibration curve, or by the method of standard addition.

There are many quantitative relations which reflect the enrichment on the stationary mercury electrode and anodic stripping, in function of the principal factors which it depend on.

Equation of Šev čik gives the value of peak current:

$$i_p = 272\, n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C,$$

where: i_p — the peak current, [A], A — the electrode surface area, [cm²], C — the concentration, [mole l^{-1}], D — the diffusion coefficient, [cm² sec^{-1}], v — the voltage sweep, [V sec^{-1}], n — the number of electrones participating in the reaction.

According to data of literature, in the voltamperometry with linearly changing voltage, it can utilize two types of the stationary mercury electrodes (the basis works are noted in [1]...[6]):

a) Hanging mercury drop electrode [2]. In this type of electrode a small mercury dropplet flowing out from a capillary tube is fixed in some way, hanging on a thin mercury thread in the capillary tube.

b) Amalgam electrodes obtained by electrolytical deposit of the mercury on metalic supports (Pt, Ag, Au, Ni) [7] ... [9].

Because it is more difficult to obtain reproducible effects by the first type, we directed towards the obtaining of the electrodes covered with mercury by means of electrolysis.

2. Apparatus

An electrolytic cell with a thermostat jacket was used. Stirring was performed with the magnetic stirrer. The rate of stirring 700 r.p.m.

For increase of the sensitivity of the determinations we used the coupled electrodes formed from 2 ... 3 solitary electrodes (Fig. 1). The reference electrode was SCE.

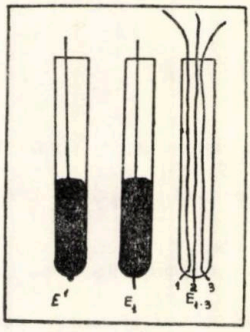


Fig. 1. — Various types of the stationary mercury microelectrodes: E^1 — HMDE suspended on metallic contact, E_1 — film electrode, E_{1-3} — coupling electrode from three film electrodes.

The anodic stripping current voltage curves were recorded with the polarograph LP-55 and LP-60.

3. Materials and Solutions

Chemicals used were of reagent grade. Solutions were prepared with water purified by distillation and passage through a mixed bed cation—anion exchange resin. The support electrolyte was purified by the protracted electrolysis.

All experiments were performed at the temperatures between 25° and 45°C. The sample solutions were deaereted for at least 15 min with high purity nitrogen.

4. Experimental

The determinations were effected on the same drop or on the different mercury drops in various supporting electrolytes. We worked on a mercury drop kept in distilled water (after its purification) 6...7 days with the reproducible effects (Table 1).

Table 1

Anodic Stripping Peak Height for Zn, Cd, Pb, Cu, $4.10^{-6}M$ *in* KCl 0,1*M*, pH=4, (∅ electrode=0,5 mm)

	Zn	Cd	Pb	Cu
I [mm]	12 12 13 13	34 34 34 35	45 45 46 45	14 14 15 15
e [%]	4	1.5	1.1	3.4

Current—voltage curves were recorded after 3 min concentrating electrolysis at —1,4 V.

Other determinations were effected with the electrodes covered with mercury before each experiment with satisfactory results (Table 2).

Table 2

Determinations on the Different Drops with the Same Surface

	Zn	Cd	Pb	Cu
I [mm]	13 13 14 14	39 39 40 40	48 48 49 48	10 11 10 10
e [%]	3.7	1.25	1.5	2.5

The reproductibility decreases according to concentration of the determining element.

Thus, for the concentration $10^{-9}M$, the error reaches to 15 ... 20%, but, in many cases we may effect determinations with the errors less than 10%.

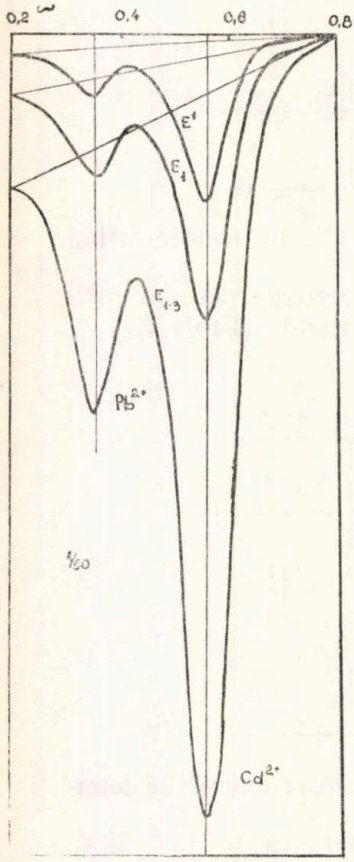


Fig. .2 — Anodic stripping curves obtained with the various types of electrodes.

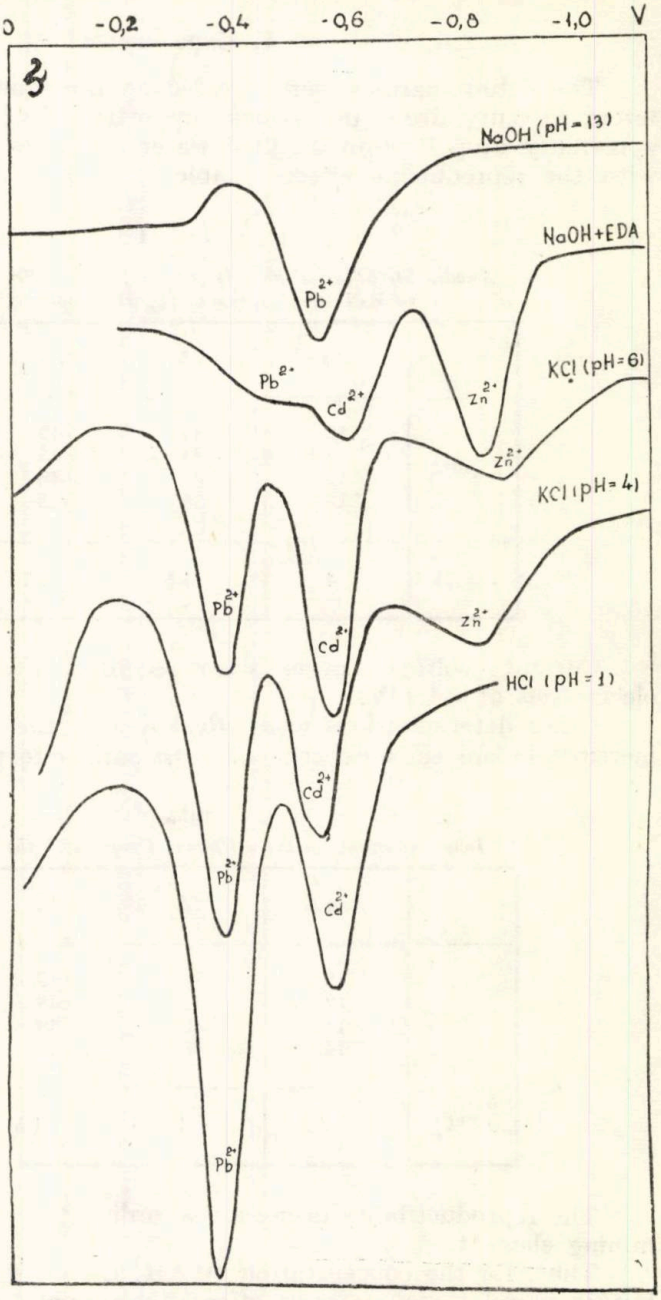


Fig. 3. — Anodic stripping current—voltage curves for Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} ($5.10^{-7}M$) recorded after 5 min concentrating electrolysis at —1.0 V in various supporting electrolytes.

With the coupled electrodes it obtains an increase of the sensivity (Fig. 2) and the anodic stripping peak height is the summe of those corresponding to solitary electrodes (Table 3).

Table 3

Anodic Stripping Peaks Height for Cd^{2+} $10^{-7}M$ *in* KCl 0,1*N*, t=24°C, *Concentrating Electrolysis Time* 5 min *at* − 1,4 V, E_{1-3}/E_1=2,8

Electrode	E^1	E_1	E_2	E_3	E_{1-3}
I [mm]	44	75	77	56	210
		208			

Table 4

Dependency of the Ratio E_{1-3}/E_1 *in Function of the Volume and Temperature* (KCl + 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ml Cd^{2+} 5.10^{-5} M ; pre-electrolysis time 5 min at − 1,4 V)

Temp. °C	Volume ml	E_{1-3}/E_1		
		0.1	0.2	0.3
25	15	2.6	2.5	2.6
	30	2.8	2.8	2.6
45	15	2.8	2.8	2.6
	30	2.5	2.5	2.6

With the solitary and coupled electrodes it effected determinations to reveal how the height of the anodic peak depends on the following factors: a) the nature and concentration of the determining ion from the solution, b) the pre-electrolysis time, c) the pre-electrolysis voltage, d) the volume and the temperature of the solution.

Besides the mentioned factors, we underline the very important factor of the nature and pH of the basis solution. For the evidence of this thing, we make clear means of the examples of some determinations in the systems: HCl (pH = 1), KCl (pH = 4 ; 6 ; 9), NaOH (pH = 13) (Figs. 3, 4).

As we may observe, the size of the anodic peak is different according to the kind and pH of the solutions. For the practical determinations this correspondence must be taken into account.

The effectiveness of the accumulation in mercury electrodes depends on the ratio of the solution volume to mercury volume. When the electrode is very small, the diminution of the concentration in the solution is so smaler than the accumulation depends linearly on the electrolysis time (Figs. 5 ... 7).

According to the diminution of the concentration of the element the time of pre-electrolysis must increase, the precautions increase too.

Another factor on which I depends is the pre-electrolysis voltage. There is

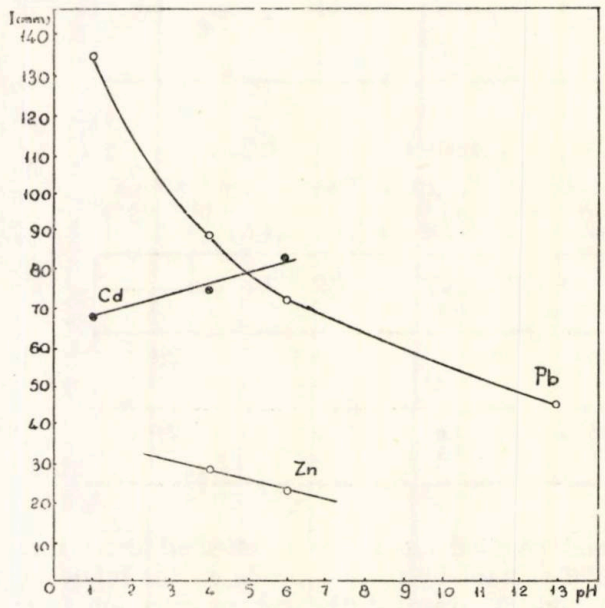
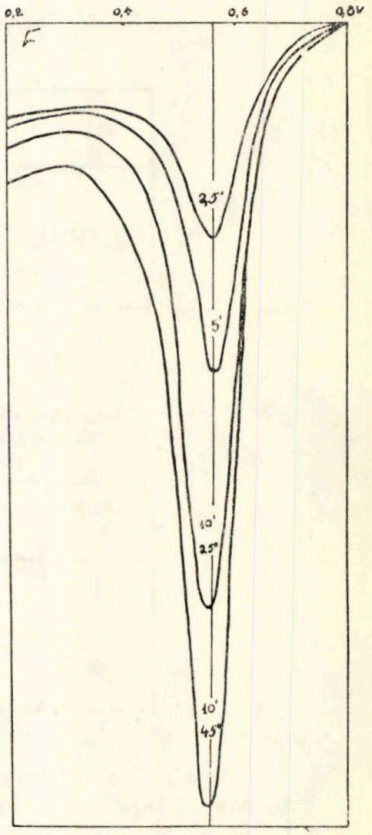


Fig. 4. — Effect of the anodic stripping peaks height in function of the pH of the solution for Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} (5.10^{-7} M) in KCl 0.1M.



Flg. 5. — Anodic stripping current—voltage curves for Cd^{2+} $5.10^{-7}M$ in 0.1 M KCl after 2.5; 5 and 10 min; pre-electrolysis time at 25° and 45°C.

for each element an optimum potential at which this element is reduced according to the supporting electrolyt (Figs. 8...11).

For the selection of the best potential, one can compare the diagrams $I-V$ obtained in different basis solutions, at various values of pH, in function of the pre-electrolysis time and temperature for the same concentration of the element which must be determined.

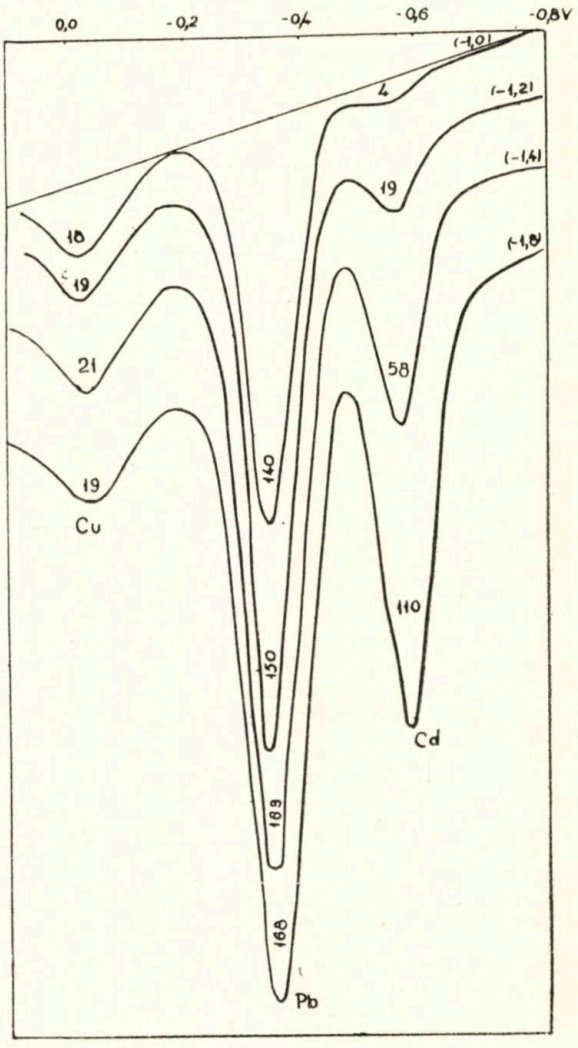


Fig. 8. — Anodic stripping current—voltage curves for Cd^{2+}, Pb^{2+}, and Cu^{2+} ($5.10^{-7}M$) for various voltages of the concentrating electrolysis.

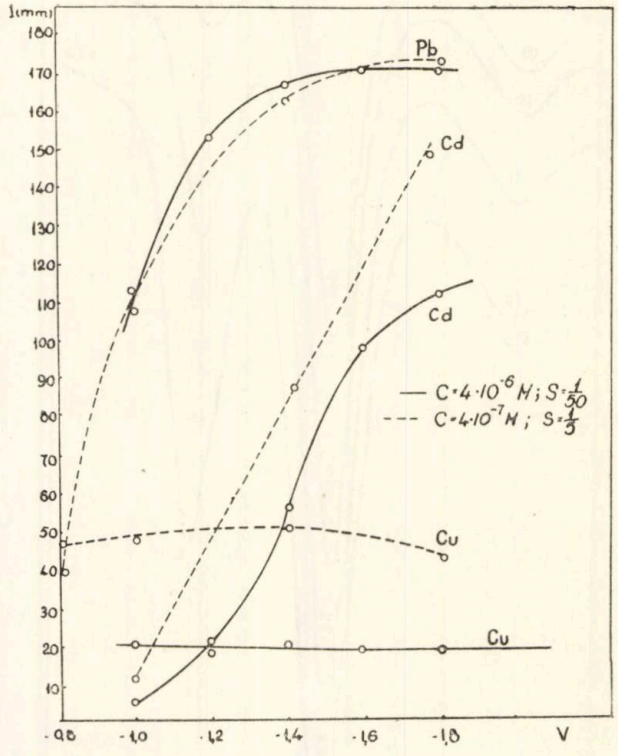


Fig. 9. — Dependence of the anodic stripping peaks height upon Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} on the concentrating electrolysis voltage in HCl 0,1*M*.

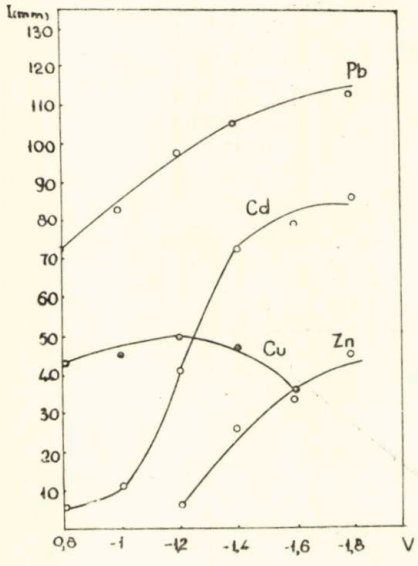


Fig. 10. — Dependence of the anodic stripping peak upon the potential of the concentrating electrolysis in solution KCl $0{,}1M$, pH = 4, $c = 4.10^{-6}\ M$.

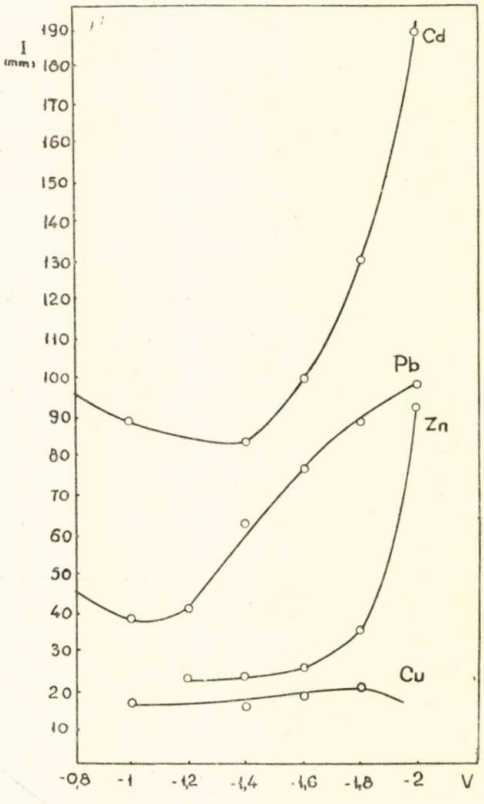


Fig. 11. — Dependence of the anodic striping peak upon the concentrating electrolysis in solution KCl $0{,}1N$, pH = 6, $c = 4.10^{-6}\ M$.

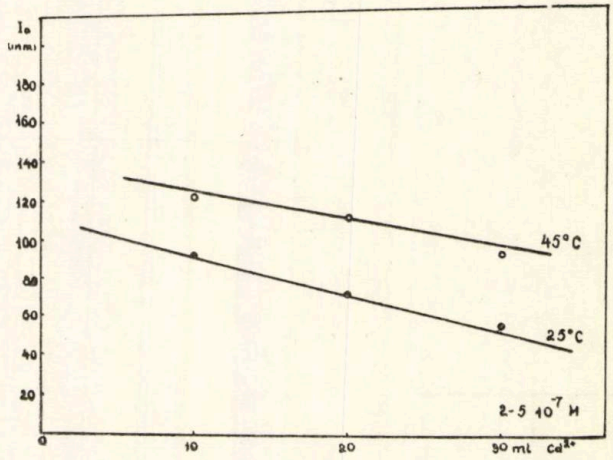


Fig. 12. — Dependence of the anodic stripping peak height upon Cd^{2+}, in the domain of the concentration 2.10^{-7} ... $5.10^{-7}M$ in KCl 0,1M, upon the volume of the solution at 25° and 45 °C.

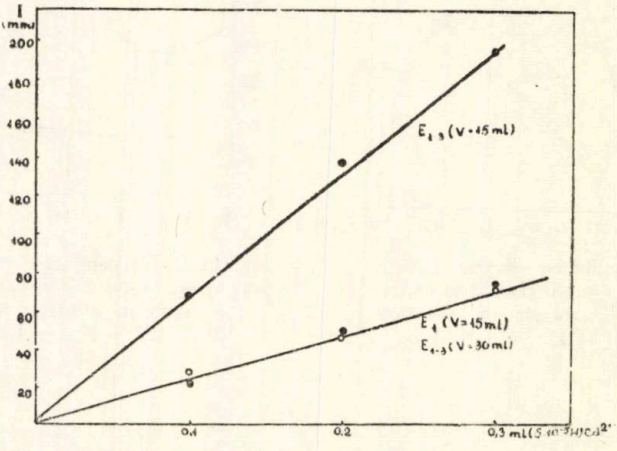


Fig. 13. — Calibration curve for Cd^{2+} in function of the volume of the solution.

The volume of the solution (when all others factors are remained constant) affects the anodic stripping peaks through the change of the stirring of the solution in neighbourhood of the electrode (Figs. 12, 13).

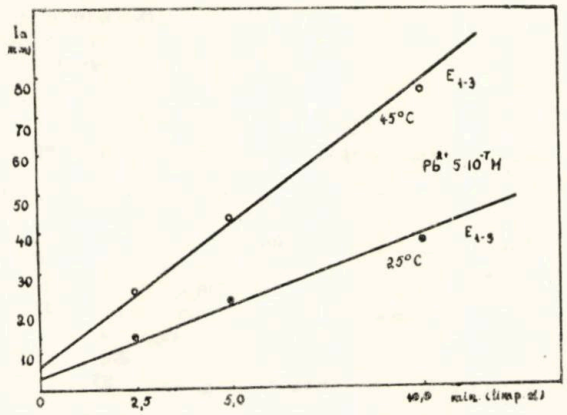


Fig. 6. — Dependence of the anodic stripping peaks height upon the time of the concentrating electrolysis at 25° and 45°C; polarized electrode E_{1-3}.

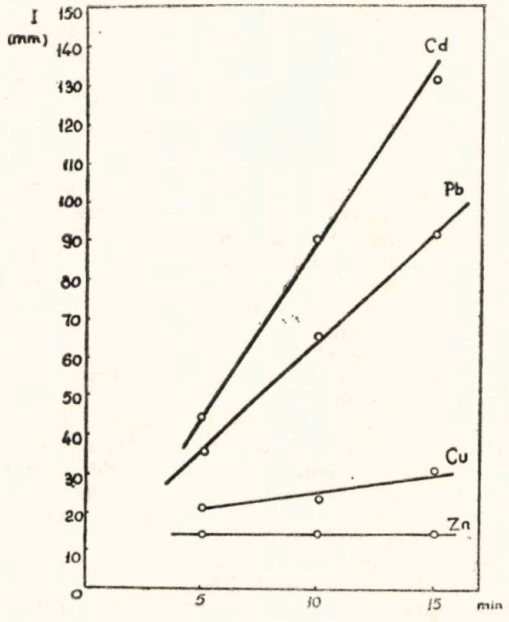


Fig. 7. — Dependence of the anodic stripping peaks height upon Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} on the time of the concentrating electrolysis; polarized electrode HMDE suspended on Pt wire.

From the Fig. 12 wee see that the influence of the volume is more accurately at low temperatures.

The sensitivity increases when it works at the small volumes.

Polytechnic Institute Jassy,
Department of Analytical Chemistry
University „Al. I. Cuza", Jassy,
Department of Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Shain J., *Treatise on Analytical Chemistry.* Kolthoff and Elving, Interscience, 1963, Part I, Sec. D—2, Ch. 50.
2. Kemula W., Kublik Z., *Advance in Analytical Chemistry and Instrumentation.* Interscience Publishers, 1963.
3. Kemula W., Advan. Polarography, 1960, **1**, p. 105.
4. Штромберг А. Г., Захарова Е. А., Заводск. лаб., 1964, **30**, стр. 261.
5. Duyckaerts G., Cosemans J., Ind. Chim. Belge, 1966, *3*, p. 24.
6. Duyckaerts G., Cosemans J., Ind. Chim. Belge, 1966, *4*, p. 33.
7. Kalvoda R., Anal. Chim. Acta, 1958, **18**, p. 132.
8. Treindl L., Coll. Czech. Chem. Communs., 1960, **25**, p. 1427.
9. Rosie D. J., Cooke W. D., Anal. Chem., 1958, **27**, p. 1360.

STUDIUL DETERMINĂRII URMELOR DE ELEMENTE PRIN VOLTAMPEROMETRIE ANODICĂ

(Rezumat)

S-a studiat comportarea electrodei staționare de Hg cuplate în raport cu o electrodă staționară singulară, în funcție de natura, pH-ul, concentrația și volumul soluției de bază, potențialul și timpul de pre-electroliză. Studiile s-au efectuat în intervalul de temperatură 25°...45°C. Se interpretează rezultatele obținute din punct de vedere al aplicabilității practice, pentru determinarea urmelor de elemente. Se evidențiază mărirea sensibilității prin cuplarea electrodelor singulare.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Diferite tipuri de microelectrozi staționari de mercur.

Fig. 2. — Curbe de dizolvare anodică obținute cu diferite tipuri de electrozi.

Fig. 3. — Curbele de dizolvare anodică ale Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} (5.10^{-7} *M*) înregistrate după o electroliză de concentrare de 5 min la —1,0 V în diferiți electroliți suport.

Fig. 4. — Efectul pH-ului soluției asupra înălțimii vîrfului de dizolvare anodică pentru Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} (5.10^{-7} *M*) în soluție de KCl 0,1*M*.

Fig. 5. — Curbele curent—tensiune pentru Cd^{2+} 5.10^{-7} *M* în soluție de KCl 0,1*M* după 2,5; 5 și 10 min; preelectroliză la 25° și 45°C.

Fig. 6. — Dependența înălțimii vîrfului de dizolvare anodică de timpul de electroliză la 25° și 45°C; electrodul polarizabil E_{1-3}.

Fig. 7. — Dependența înălțimii vîrfului de dizolvare anodică al Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+} de timpul de electroliză; electrodul polarizabil HMDE suspendat pe fir de platină.

Fig. 8. — Curbele curent—tensiune pentru Cd^{2+}, Pb^{2+} și Cu^{2+} ($5.10^{-7}M$) pentru diferite potențiale la care s-a efectuat electroliza de concentrare.

Fig. 9. — Dependența înălțimii vîrfului de dizolvare anodică al Cd^{2+}, Cu^{2+} și Pb^{2+} de potențialul de preelectroliză în HCl 0,1*M*.

Fig. 10. — Dependența vîrfului de dizolvare anodică de potențialul de preelectroliză în soluție de KCl 0,1*M*, pH = 4, $c = 4 \cdot 10^{-6} M$.

Fig. 11. — Dependența vîrfului de dizolvare anodică de potențialul de preelectroliză în soluție de KCl 0,1*M*, pH = 6, $c = 4 \cdot 10^{-6} M$.

Fig. 12. — Dependența înălțimii vîrfului de dizolvare anodică a Cd^{2+} în domeniul de concentrație 2.10^{-7} ... $5.10^{-7}M$ în KCl 0,1*M*, de volumul soluției la 25° și 45°C.

Fig. 13. — Curba de calibrare a Cd^{2+} în funcție de volumul soluției.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 620.193

CONSIDERAŢII ASUPRA UNOR FACTORI CE DETERMINĂ AGRESIVITATEA SOLURILOR (II)

DE

TIBERIU GOLGOŢIU, ANGELA LUCA, JULIETA LINDE, IANCU HÎNCU şi MARGARETA URSU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Este cunoscut faptul că agresivitatea solurilor constituie o problemă foarte complexă determinată de un mare număr de factori care acţionează concomitent şi nu totdeauna poate fi stabilit factorul care reglează coroziunea deoarece nu se pot determina complet nici aceşti factori, nici relaţiile dintre ei şi nici influenţa lor simultană [1], [2], [5].

De asemenea se ştie că proprietăţile fizice şi chimice ale solului şi în special cele fizice [5], care la rîndul lor sînt condiţionate de structură, constituie unul din factorii care influenţează coroziunea.

Transformările chimice prin carbonatare joacă un rol important influenţînd structu a solului [6], [7].

Diferiţi cercetători au studiat agresivitatea funcţie de diverşi factori care o influenţează. De exemplu M a r k o v i c studiază agresivitatea în funcţie de aeraţie şi umiditate [5].

În prima parte a acestei lucrări [9] am supus cîteva tipuri de soluri acţiunii CO_2 în prezenţa apei (atmosferă de vapori saturanţi) urmărind modificarea structurii solului şi ulterior agresivitatea lui prin metoda de laborator accelerată a lui B i b i l l o.

În acest scop solurile amestecate cu apă în cantitate egală cu coeficientul de consistenţă Arany, au fost ţinute în autoclavă o săptămînă, în atmosferă de CO_2 la presiune constantă de 2 atm; la partea inferioară a autoclavei se afla o cantitate de apă care prin încălzire crea o atmosferă de vapori saturanţi. Pentru a accelera acţiunea CO_2 şi a apei s-a mărit temperatura efectuîndu-se probe la temperaturile de 60°, 80° şi 100°C.

În urma acestui tratament solurile uscate şi măcinate au fost supuse unei serii de determinări referitoare la unele proprietăţi fizice şi chimice (coeficient de higroscopicitate maximă, solubile, pH, humus [8]) comparativ cu solurile netratate.

S-a constatat o schimbare a structurii solurilor prin determinarea coeficientului de higroscopicitate maximă, a solubilelor, pH-ului, humusului; în consecinţă s-a pus în evidenţă variaţia capacităţii agresive a solurilor.

În lucrarea de faţă am studiat în continuare influenţa CO_2, în prezenţa apei la diferite temperaturi şi presiuni, asupra agresivităţii solurilor chiar în timpul acţiunii lor, folosind deci autoclava drept cameră de coroziune.

2. Partea experimentală

Epruvetele din fier au fost introduse în solurile respective umezite şi ţinute timp de o săptămînă în atmosfera de CO_2 din autoclavă, deci folosind ca mediu coroziv solul umed sub acţiunea CO_2.

Au fost efectuate experienţe la temperaturile de 20 °C şi 60 °C, variind concentraţia CO_2 în spaţiul autoclavei prin mărirea presiunii la 2, 3 şi 6 atm.

Aprecierea activităţii de coroziune a solurilor cu ajutorul diferitelor metode de laborator sau de teren permite determinarea unuia din factorii care influenţează coroziunea şi care caracterizează indirect restul proprietăţilor permiţînd să se stabilească numai aproximativ gradul de agresivitate. Cele mai minuţioase, cercetări, deşi pot să mărească precizia determinărilor activităţii prin coroziune nu pot niciodată oferi certitudinea că s-au luat în considerare toţi factorii care influenţează procesul de coroziune.

S-au propus foarte multe metode de apreciere a activităţii de coroziune, bazate pe pierderea în greutate, rezistivitate, solubile, pH, anumiţi ioni, potenţialul redox, curbe de polarizare dar puţine dintre acestea prezintă o utilitate practică [1]...[4].

Tabelul 1

Constantele fizice şi chimice ale solurilor cercetate

Solul	Coef. de higr. maximă	Solubile	pH	Humus	Coeficient de consistenţă Arany
Podzol *A*	4,8913	0,119	5,7	1,361	38,5
Podzol *B*	8,3046	0,327	4,3	0,466	50
Podzol *C*	9,045	0,239	4,0	0,420	50
Cernoziom	8,1954	0,1725	5,5	2,724	48,5
Lut	5,1014	0,168	6,8	0,216	35,5

Tabelul 2

Pierderea în greutate $(\Delta g/s).100$

Solul	$t = 20°C$				$t = 60°C$			
	1 atm	2 atm	4 atm	6 atm	1 atm	2 atm	4 atm	6 atm
Podzol *A*	0,10	0,18	0,31	0,24	0,14	0,35	0,21	0,24
Podzol *B*	0,39	0,32	0,40	0,34	0,34	0,74	0,33	0,74
Podzol *C*	0,08	0,27	0,43	0,39	0,28	0,97	0,34	0,37
Cernoziom	0,55	0,16	0,27	0,25	0,27	0,26	0,27	0,37
Lut	0,10	0,22	0,34	0,37	0,16	0,34	0,12	0,18

Tabelul 3

Pierderea în greutate $(\Delta g/s) \cdot 100$

Solul	$p = 1$ atm		$p = 2$ atm		$p = 4$ atm		$p = 6$ atm	
	20°C	60°C	20°C	60°C	20°C	60°C	20°C	60°C
Podzol *A*	0,10	0,14	0,18	0,35	0,31	0,21	0,24	0,24
Podzol *B*	0,39	0,34	0,32	0,74	0,40	0,33	0,34	0,74
Podzol *C*	0,08	0,28	0,27	0,97	0,45	0,34	0,39	0,37
Cernoziom	0,55	0,27	0,16	0,26	0,27	0,27	0,25	0,37
Lut	0,10	0,16	0,22	0,34	0,34	0,12	0,37	0,18

În nota anterioară [9] agresivitatea solurilor netratate și după tratarea lor a fost cercetată prin metoda cantitativă accelerată a pierderii în greutate prin atac anodic, a lui Bibillo.

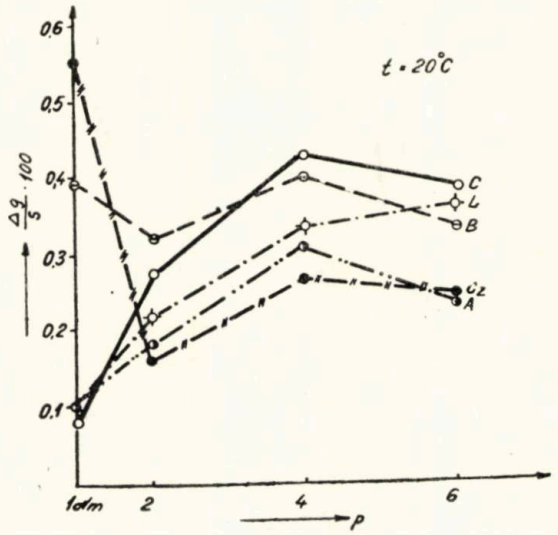


Fig. 1

În cadrul lucrării de față agresivitatea a fost apreciată prin pierderea în greutate pe 100 cm² a epruvetei supusă acțiunii corozive a solului fără și în prezența CO_2.

Rezultatele experimentale sînt consemnate în tabelele 1 ... 3.

3. Concluzii

În urma acțiunii temperaturii și a concentrației diferite în CO_2, urmărind tabelele 2 și 3 și graficele din fig. 1 și 2, se constată că:

1. Toate cele cinci tipuri de soluri au în condiții identice o capacitate variabilă de a-și schimba activitatea agresivă.

2. La 20 °C capacitatea agresivă a tuturor solurilor prezintă un maximum la 4 atm, cu excepția lutului, a cărui agresivitate crește continuu; acest aspect s-ar putea explica pe baza pH-ului cel mai puțin acid al acestui tip de sol (deși are cel mai mic procent de humus, care crește viteza de coroziune).

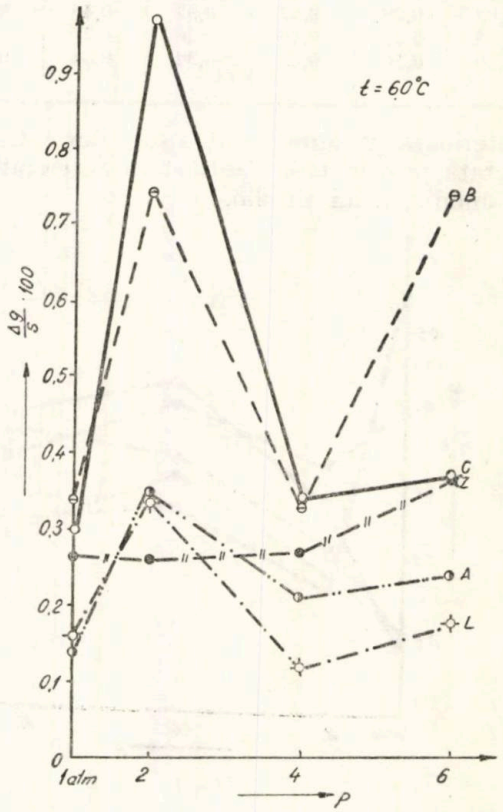


Fig. 2

3. La 60 °C agresivitatea solurilor este maximă la 2 atm; scăderea agresivității la presiuni mai ridicate este probabil cauzată de scăderea concentrației CO_2 în apa și în aerul din sol.

4. Cernozionul are o comportare diferită (la ambele temperaturi), probabil datorită procentului mare de humus (2,724%).

5. Podzolurile *B* și *C* prezintă cea mai mare activitate corozivă, constatată prin maximele din diagrame care s-ar putea explica prin cele mai mari valori ale coeficientului de higroscopicitate și de consistență și prin cel mai mare procent de solubile.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Hagymaș Gh., Radovici O., Firoiu C., *Coroziunea și protecția metalelor.* Ed. Tehn., Buc., 1963.
2. Pritula V. A., *Protecția împotriva coroziunii a conductelor subterane din incinta uzinelor.* I.D.T., Buc., 1963, pp. 16—76, (trad. din l. rusă).
3. Ciortea M., Radovici O., Petrol și gaze, 1957, *1*, pp. 209—210.
4. Logan K., Koenig E., *A Comparison of Methods for Estimating Soil Corrosivity.* Oil and Gas J., 1939, **38**, *37*.
5. Markovic T., Werkstoffe u. Korrosion, 1958, *10*, S. 623—629.
6. Lehr H., *Fundații.* ESAC, Buc., 1954.
7. Chiriță C. D., *Pedologie generală.* Ed. agrosilvică de stat, Buc., 1955.
8. Obrejanu Gr., *Metode de cercetare a solului.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1964.
9. Luca A., Linde J., Golgoțiu T., Hîncu I., Ursu M., *Considerații asupra unor factori ce determină agresivitatea solurilor.* (*I*). Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV** (**XVIII**), *1—2*, pp. 189—194.

CONSIDÉRATIONS CONCERNANT QUELQUES FACTEURS QUI DÉTERMINENT L'AGRÉSSIVITÉ DU SOL (II)

(Résumé)

On étudie l'influence du CO_2 en présence de l'eau, à différentes températures et pressions, exercée sur l'agressivité de quelques sortes de sols pendant leur activité agressive, en utilisant une autoclave comme chambre de corrosion.

On aboutit aux conclusions suivantes:

1. Tous les sols soumis aux mêmes conditions de température et pression ont une capacité différente de changer leur activité agressive.

2. L'activité agressive des sols présente un maximum à 4 atm pour la température de 20 °C, en exceptant l'argile, et un maximum à 2 atm pour la température de 60 °C; pour ces deux températures le cérnosiom se comporte différement à cause du pourcentage élevé de humus.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 678.76

POLIMERI DE COORDINAŢIE AI ACETILACETONATULUI DE FIER (III) CU ACID DIFENILFOSFINIC

DE

I. ROŞCA

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

În urma unor intense cercetări experimentale efectuate în special cu scopul de a găsi unele materiale rezistente la temperaturi de peste 500 °C s-a reuşit de curînd să se prepare o nouă clasă de polimeri anorganici de coordinare ai acizilor difenilfosfinici cu diferiţi cationi [1] ... [6].

Datorită tipurilor de legături care există în catenele acestor polimeri se măreşte flexibilitatea şi rezistenţa la temperaturi înalte ceea ce credem că va duce la multiple utilizări ale lor în diverse domenii. Astfel la unul din aceşti noi polimeri şi anume poli(acetilacetonatul de crom(III)-di-μ-difenilfosfinat) există punţi duble de difenilfosfinat între atomii de crom care sînt înconjuraţi de şase atomi, formînd unităţi structurale de forma unor octaedre [1]. Această structură conferă polimerului o stabilitate termică mare şi o flexibilitate apreciabilă. Un mare interes îl trezesc şi polimerii acidului 2,8 dimetilfenoxfosfinic cu diferiţi cationi, care rezistă fără descompunere pînă la o temperatură de circa 350 °C şi au o stabilitate remarcabilă în numeroşi solvenţi organici [5], [6].

În această nouă clasă de polimeri sînt încadraţi şi polimerii de coordinaţie ai Zn^{2+}, Co^{2+}, Be^{2+} cu acizi dialchilfosfinici [7], [8].

Unii dintre aceşti polimeri îşi conservă proprietăţile de elastomeri pînă la temperaturi de −80 °C.

2. Partea experimentală

Dezvoltînd domeniul polimerilor de coordinaţie pe bază de acizi fosfinici şi acetilacetonaţi ai diverşilor cationi metalici am sintetizat prin diferite metode poli(acetilacetonat de fier (III)-di-μ-difenilfosfinat).

În sinteza acestui polimer s-au încercat metode şi condiţii de reacţii diferite. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut din reacţia directă între acetilacetonatul de fier şi acidul difenilfosfinic, preparaţi conform indicaţiilor din [11], [12], la un raport molar de 1 : 2, încălzit timp de circa 3

ore la temperatura de 165°...170°C. Încălzirea se face pînă cînd gazele rezultate din reacţie nu mai dau cu ionul feric compusul caracteristic pentru acetilacetonă.

Produsul rezultat s-a împărţit în fracţiuni prin extracţie succesivă cu etanol, benzen şi cloroform. După această extracţie cantitatea rămasă insolubilă în cei trei solvenţi a fost de 5% la 120°C, 13% la 150°C şi 20% la 170°C.

Compoziţia polimerilor a fost determinată după metodele clasice [13], [14]. Fracţiunea insolubilă în alcool, dar solubilă în benzen, conţine 9,48% Fe, 55,5% C, 4,7% H şi 9,1% P şi are masa moleculară de 4 080, determinată crioscopic în benzen.

Fracţiunea insolubilă în etanol şi benzen, dar solubilă în cloroform, conţine 9,25% Fe, 59,1% C, 10,35% P şi 4,68% H; are masa moleculară 8 885, determinată crioscopic în cloroform, şi corespunde formulei:

$$[CH_3COCH_2COCH_3Fe(O(C_6H_5)_2PO)_2]_{15}.$$

Fracţiunea care nu se solvă în alcool, benzen şi cloroform conţine 9,38% Fe, 10,7% P, 59,8% C şi 4,32% H.

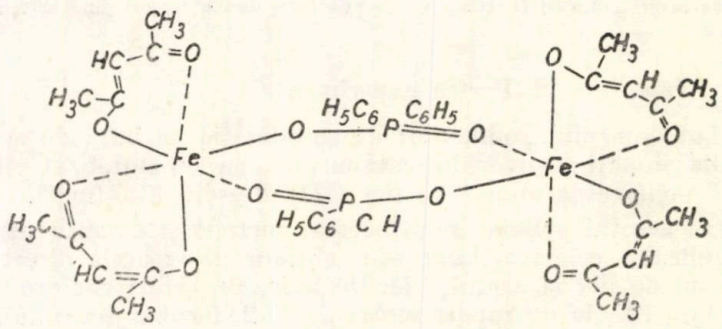
Porţiunea care se solvă în benzen are 7 atomi de fier în lanţul oligomerului şi corespunde formulei:

$$CH_3COCH_2COCH_3[CH_3COCH_3Fe(O(C_6H_5)_2PO)_2]_6Fe(CH_3COCH_2COCH_3)_2.$$

Partea din polimer care se solvă mai puţin are o masă moleculară mai mare.

Fracţiunile solubile se prezintă sub formă de pelicule sfărîmicioase de culoare brună.

Structura acestor polimeri implică două legături între atomii de fier şi radicalii fosfinat. Acest fapt este confirmat de izolarea şi caracterizarea primului termen al seriei, dimerul $[(CH_3COCH_2COCH_3)_2FeO(C_6H_5)_2PO]_2$, care are configuraţia obişnuită determinată de numărul de coordinaţie şase al fierului:



Acest compus a fost obținut ușor prin reacția dintre acidul difenilfosfinic și acetilacetonatul de fier în exces la 160 °C, care prin analiză a furnizat următoarele valori:

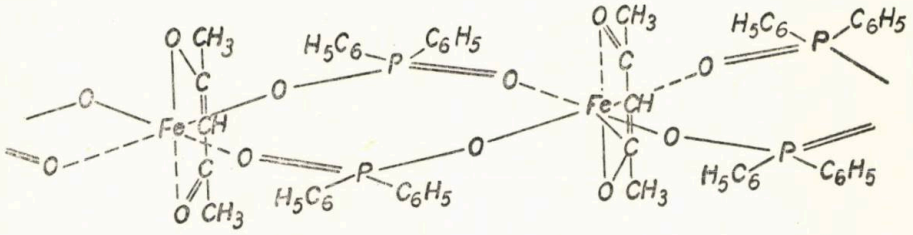
a) determinate experimental: 11,61% Fe, 6,43% P, 56,41% C, 5,14% H, $M = 960$;

b) determinate prin calcul: 11,89% Fe, 6,58% P, 56,5% C, 5,09% H, $M = 942$.

În mod analog ar putea fi reprezentați și ceilalți polimeri ai acestei serii. De exemplu polimerul având formula generală

$$[CH_3COCH_2COCH_3Fe(O(C_6H_5)_2PO_2)_2]$$

are configurația:



Această structură presupune formarea unității structurale octaedrice a fierului coordinat cu două grupări fosfinat și una acetilacetonat. Fiecare grupare crează cîte două legături cu ionii de fier prin intermediul oxigenului. Grupările fosfinat, prin cei doi atomi de oxigen, unesc unitățile structurale ale polimerului obținîndu-se astfel o catenă de o anumită mărime.

3. Analiza termogravimetrică

Reacția de descompunere termică a polimerilor sintetizați din acetilacetonatul de fier (III) și acid difenilfosfinic se încadrează în reacții eterogene de tipul:

$$A(s) \rightarrow B(s) + C(s). \tag{1}$$

Pentru determinarea ordinului de reacție și energiei de activare a compușilor sintetizați s-a folosit metoda elaborată de Coats și Redfern [9] pentru procese de tipul (1) pornind de la relația:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \tag{2}$$

în care se alege ca variabilă gradul de transformare α.

Notațiile utilizate au următoarele semnificații: n — ordinul de reacție, $k = k_0 e^{-E/RT}$ — constanta de viteză de reacție, k_0 — factor de frecvență (preexponențial), T — temperatura, [°K], R — constanta generală a gazelor, E — energia de activare a reacției.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Considerînd că temperatura sistemului supus analizei crește în timp după relația $dT/dt = a$, în care a este constant, și folosind relațiile de mai sus se obține pentru $n \neq 1$

$$\log \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \log \frac{k_0 R}{aE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}3\,RT},$$

iar pentru $n = 1$:

$$\log\left[-\log\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\frac{k_0 R}{aE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}3RT}.$$

Pentru valoarea directă a ordinului de reacție, reprezentînd expresiile din membrul stîng al acestor ecuații în funcție de valorile reciproce ale temperaturii absolute se obține cîte o dreaptă a cărei pantă și ordonată la origine permit determinarea energiei de activare și a factorului preexponențial respectiv. Metoda Coats—Redfern necesită utilizarea unor cantități mici de substanță precum și viteze reduse de încălzire astfel încît liniaritatea curbei temperatură—timp să nu fie perturbată în urma absorbției căldurii de reacție.

Din datele termogravimetrice se construiește graficul de coordonate:

$$\log \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \text{ și } \frac{1}{T} \text{ pentru } n \neq 1 \text{ sau}$$

$$\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \text{ și } \frac{1}{T} \text{ pentru } n = 1,$$

a cărui pantă trebuie să fie $E/2{,}3R$ pentru valoarea corectă a lui n.

Pentru construirea graficului valoarea lui α se determină din relația $\alpha = \omega/\omega_c$, unde: ω reprezintă cantitatea exprimată în unități de masă din componenta volatilă eliminată la timpul t iar ω_c — cantitatea exprimată în unități de masă din componenta volatilă ce poate fi eliminată din sistem printr-un proces de tipul (1).

Pentru simplificarea calculelor ω și ω_c au fost evaluați direct din termogramă în număr de diviziuni.

Astfel ordinul de reacție s-a găsit egal cu 0,70 iar energia de activare, de 54 kcal pentru fracția polimerului solvită în benzen și respectiv 0,75 și 63 kcal pentru polimerul insolubil în cei trei solvenți.

Analiza termogravimetrică care s-a efectuat cuprinde descompunerea termică a acetilacetonatului de fier, a acidului difenilfosfinic și a polimerilor obținuți din acești doi compuși.

Din termograma acetilacetonatului de fier (fig. 1) rezultă că la temperatura de 184 °C are loc un efect endoterm corespunzător topirii compusului după care se produce imediat descompunerea lui prin apariția a două efecte exoterme succesive însoțite de o degajare intensă de produși volatili. După

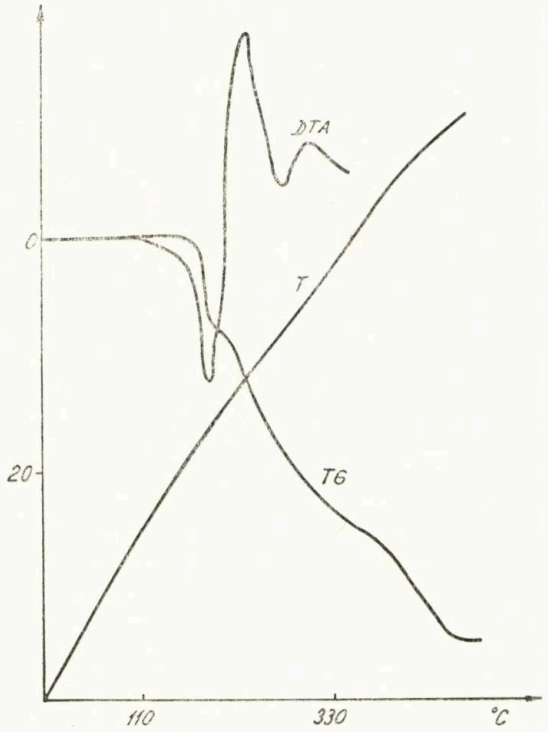


Fig. 1. — Descompunerea termică a acetilacetonatului de fier (III).

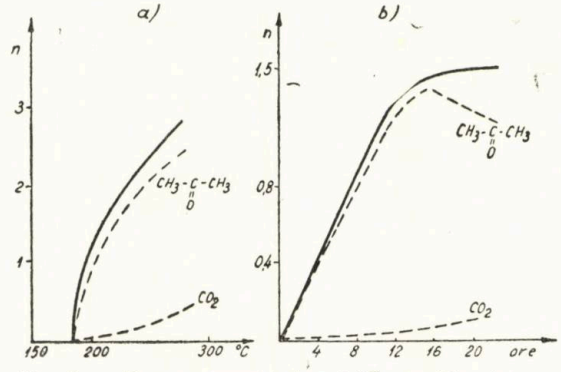


Fig. 2. — Descompunerea termică a acetilacetonatului de fier (III): *a* — timp de 4 ore, *b* — la temperatura de 194°C.

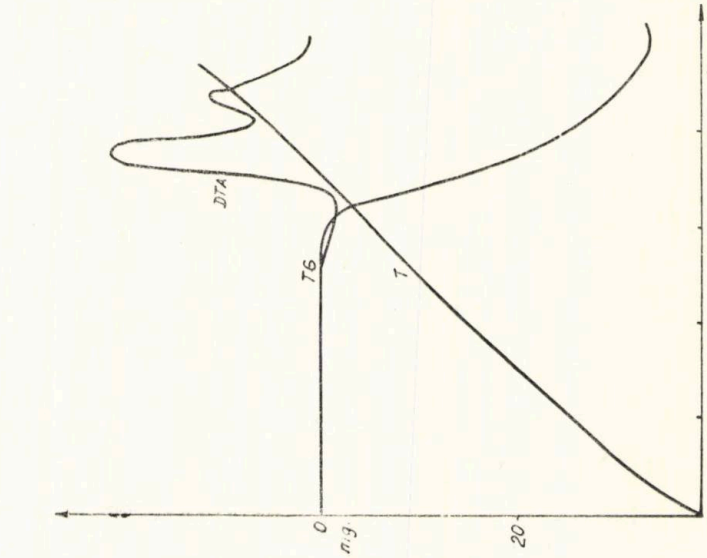


Fig. 4. — Descompunerea termică a polimerului 1.

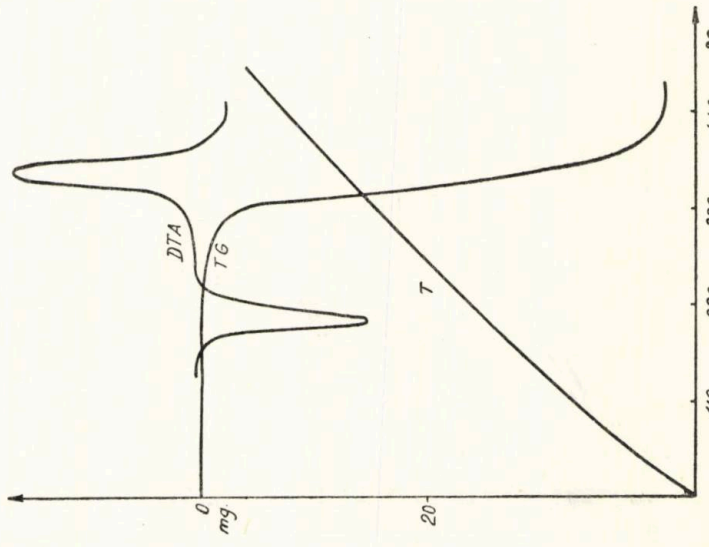


Fig. 3. — Descompunerea termică a $(C_6H_5)_2PO_2H$.

unii autori care au efectuat analiza gazelor de descompunere a acetilacetonatului de fier (10] (fig. 2) acestea ar fi constituite din mari cantități de acetonă și bioxid de carbon.

Analiza termogravimetrică indică pentru acidul difenilfosfinic un efect endoterm la 192 °C, care corespunde topirii sale, și abia la 230 °C începe pierderea în greutate corespunzătoare obținerii anhidridei, marcată printr-un proces exoterm și degajarea unei cantități mici de substanță (fig. 3).

Din termogramă (fig. 4) se observă că polimerul *1*, care reprezintă fracțiunea solubilă în benzen, începe să piardă în greutate la temperatura de 340 °C, ajungînd la un maxim exoterm la 380 °C.

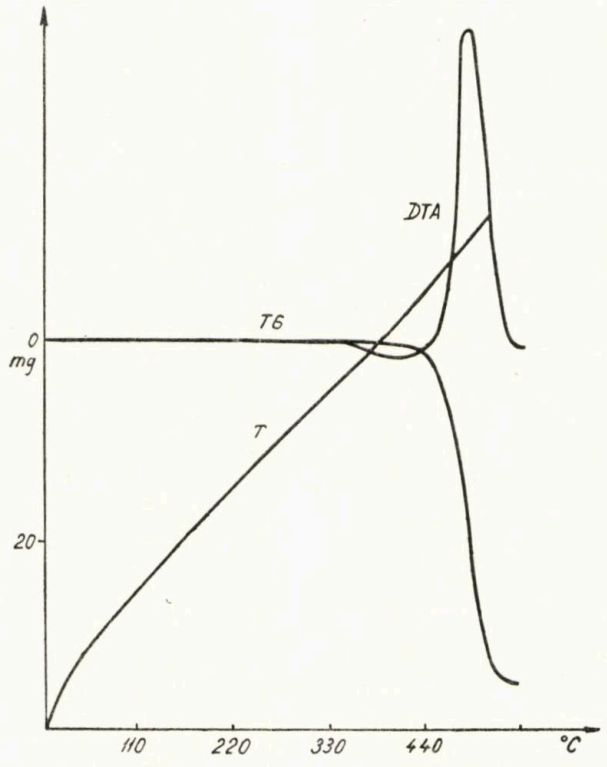


Fig. 5. — Descompunerea termică a polimerului *2*.

Polimerul *2*, care reprezintă fracțiunea rămasă insolubilă în cei trei solvenți, începe să piardă din greutate la temperatura de 420 °C, ajungînd la un maxim exoterm la 480 °C (fig. 5).

După cum se observă din termogramele obținute, polimerii sintetizați din acetilacetonat de fier și acid difenilfosfinic posedă o stabilitate termică mult mai mare decît cea a compușilor din care s-au preparat, confirmînd

ipoteza că grupările care au cedat efectului caloric în monomeri s-au întărit prin polimerizare prin apariția ciclurilor chelate mult mai stabile.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată cu un aparat de tip Linseis, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min pînă la temperatura de 500 °C, pentru probele de 80 mg.

4. Spectrul de absorbție în infraroșu

S-a efectuat analiza spectrului de absorbție în infraroșu (IR) al polimerilor sintetizați și a compușilor din care s-au obținut. Probele au fost efectuate în pastile, la un aparat Leitz Weitzlar model III, pentru un domeniu de absorbție cuprins între 2,5 și 19 μ.

Benzile de absorbție ale polimerilor au fost interpretate după datele existente în literatura de specialitate [15]...[18].

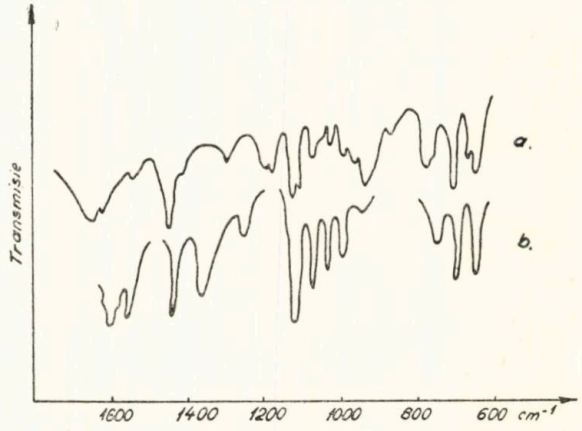


Fig. 6. — Spectrul de absorbție în IR al: *a* — $(C_6H_5)_2PO_2H$, *b* — polimerului *1*.

În general spectrul de absorbție în IR este același cu cel al polimerilor studiați, dar este diferit în absorbția grupei PO_2 față de acidul difenilfosfinic. Banda de absorbție pentru gruparea PO_2 suferă la acești polimeri modificări în regiunea 1050...1230 cm^{-1}. Astfel (fig. 6), pentru acidul difenilfosfinic, în această regiune apar patru benzi ascuțite de diferite intensități pe cînd pentru fracțiunile de polimeri studiați apar numai două benzi, respectiv la 1063 cm^{-1} și la 1135 cm^{-1}, ultima fiind aceeași cu cea a acidului difenilfosfinic.

Faptul că în polimeri dispar o serie de benzi de absorbție semnalate în acidul difenilfosfinic, corespunzătoare grupării PO_2, ne îndreptățește să considerăm că acest fapt se datorește schimbărilor care au intervenit în legăturile grupei PO_2 cu cationul Fe^{3+}. În spectrul de absorbție IR al

polimerilor sintetizaţi au mai fost semnalate benzile de absorbţie corespunzătoare radicalului fenil precum şi cele corespunzătoare legăturii CO şi altor legături din acetilacetonă. Astfel în regiunea 1300...1660 cm^{-1} apar pentru polimeri cinci benzi de absorbţie intense şi anume, la: 1596, 1515, 1440, 1378 şi 1273 cm^{-1}, iar pentru acidul difenilfosfinic apar următoarele benzi: în jurul valorii de 1660 cm^{-1} — foarte lată, 1440 cm^{-1} — foarte ascuţită şi 1447 cm^{-1} — mică şi ascuţită.

În domeniul 660...760 cm^{-1} apar, pentru acidul difenilfosfinic, trei benzi de absorbţie intensă şi una mai puţin pronunţată iar pentru polimeri apar trei benzi foarte puţin diferite de cele ale acidului; banda de absorbţie care diferă mai mult apare pentru acid la 758 cm^{-1} iar pentru polimeri la 748 cm^{-1}.

O deosebire pronunţată se observă în absorbţia din intervalul 550... 580 cm^{-1}, unde pentru acidul difenilfosfinic apare o bandă intensă şi lată la 550 cm^{-1} iar pentru polimeri apar două benzi, una mai intensă la 580 cm^{-1} iar alta la 555 cm^{-1}, mai puţin pronunţată.

5. Concluzii

Corelînd datele obţinute experimental din studiul polimerilor prezentaţi în această lucrare şi ţinînd cont de referirile din literatura de specialitate credem că structura propusă este justă iar denumirea corectă a acestor compuşi ar fi poli(acetilacetonat de fier (III) di-μ-difenilfosfinat).

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Block P. B., Simkin J., Ocone R. L., J. Am. Chem. Soc., 1962, **84**, p. 1749.
2. Block P. B., Rose H. L., Schaumann W. C., Roth S. E., Simkin J., J. Am. Chem. Soc., 1962, **84**, p. 3200.
3. Stone A. G. F., Graham G. A. W., *Inorganic Polymers*. Acad. Press, London, 1962.
4. Андрианов А. К., *Полимеры с неорганическими главными цепями молекул.* Изд. АН СССР, М., 1962.
5. Коршак В. В., Круковский П. С., Ван жунь хан, Высокомолек. соед., 1967, Б9, стр. 583.
6. Коршак В. В. Круковский П. С., Ван жунь хан, Высокомолек. соед., 1967, Б9, стр. 628.
7. Rose H. I., Block P. B., J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 2076.
8. Crescenzi V., Rancotti V., Ripamonti A., J. Am. Chem. Soc., 1966, **87**, p. 391.
9. Coats W. A., Redfern P. J., Nature, 1964, **201**, p. 68.
10. v. Hoene J., Charles G. R., Hickom M. W., J. Phys. Chem., 1958, **62**, p. 1098.
11. Kosolapoff M. G., J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, p. 2982.
12. Urbain D., C.r. Ac. Sci., Paris, 1899, **129**, p. 303.
13. Gordon M. K., *Analytical Chemistry of Polymers*. T. **2**, Intersci. Publ., New-York, 1962.
14. Korenman I. M., *Microanaliza chimică cantitativă*. Ed. Tehn., Buc., 1951, (trad. din l. rusă).

15. Weissberger A., *Technique of Organic Chemistry*. Vol. **XI**, *Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods*. Part Two, Intersci. Publ., New-York, 1963.
16. Kössler I., *Methoden der Infrarot Spektroskopie in der Chemischen Analyse*. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961.
17. Наканиси К., *Инфракрасные спектры строения органических соединений*. Изд. Мир, М., 1965.
18. Беллами Л., *Инфракрасные спектры молекул*. ИЛЛ, М., 1957, (trad. din l. engleză).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА (III) С ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Резюме)

При взаимодествии ацетилацетоната железа (III) с дифенилфосфиново кислотои при 80°...180°С был расфракционирован на три части: фракция растворимая в хлороформе, в бензоле, в этаноле нерастворимый остаток.

Синтез данных полимеров был осуществлен различными способами: проведнием реакции в расплаве, межфазной поликоординацией, а также проведением поликоординации в органическим растворителе.

Термогравиметрический анализ показал что деструкция полимера растворимый в бензоле начинается при 340°С а полимера нерастворимый при 420°С.

Объяснение рисунков

Рис. 1. — Термическая деструкция ацетилацетоната железа (III).
Рис. 2. — Термическая деструкция ацетилацетоната железа (III): *а* — в течении 4 часов, *б* — при 194°С.
Рис. 3. — Термическая деструкция $(C_6H_5)_2\ PO_2H$.
Рис. 4. — Термическая деструкция полимера *1*.
Рис. 5. — Термическая деструкция полимера *2*.
Рис. 6. — ИК - спектры: *а* — $(C_6H_5)_2\ PO_2H$, *б* — полимера *1*.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C.D. 669.776

EXTRACTION DU SÉLÉNIUM DES BOUES INDIGÈNES, PROVENANT DES INSTALLATIONS DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

PAR

JACK GOLDSTEIN et M. DIMA

1. Introduction

Dans une série de travaux publiés antérieurement, [18]...[24], on a montré la possibilité d'obtenir du sélénium technique en utilisant des boues qui proviennent du raffinement électrochimique, et en même temps on a décrit la technologie et l'installation pour obtenir le sélénium pur (99,995% Se).

Dans le présent travail on établit la technologie du processus d'obtention du sélénium des boues qui proviennent des installations d'acide sulfurique.

2. Base de matières premières

L'extraction du sélénium des minerais spécifiques n'est pas signalée dans la littérature de spécialité. Ou suppose que l'augmentation massive de la production du sélénium au Mexique et au Japon est due à l'usinage des minerais mixtes d'uranium et de sélénium.

En général, les pays qui produisent en grande quantité du sélénium sont celles qui produisent aussi de grandes quantités de cuivre (U.S.A., Canada, U.R.S.S.), ce qui dénote que dans ces pays on utilise l'usinage des boues qui résultent du raffinement du cuivre.

En Roumanie on n'a pas trouvé des minerais spécifiques contenant du sélénium en quantité exploitable. Le sélénium étant isomorphe avec le soufre, il accompagne celui-ci dans ses minerais.

Les concentrés sulfureux indigènes ont la teneur en sélénium indiquée dans le tableau 1.

Pendant la préparation des concentrés, le sélénium s'accumule dans des produits intermédiaires que nous présentons dans l'ordre de leur importance quantitative (tableau 2).

Tableau 1

Teneur en sélénium des concentrés sulfureux

Le produit concentré	Se g/t
Concentré en cuivre	80
Concentré en plomb	100
Concentré en zinc	20
Concentré en pyrite	40

Tableau 2

Concentration du sélénium dans les produits intermédiaires

Provenance des boues	Se %
Boue provenant de la fabrication de l'acide sulfurique	5...3
Boue anodique, provenant du raffinement du cuivre	2...4
Boue provenant de la fabrication du sulfate de cuivre	1...2
Déchets de sélénium de l'industrie électrochimique	8...12

3. Obtention du sélénium des boues provenant des installations de la fabrication de l'acide sulfurique

Le sélénium se trouve dans les concentrés résultant du grillage, sous forme métallique. Dans le processus de grillage, le sélénium passe dans les gaz sous forme de SeO_2, où il est réduit au sélénium élémentaire conformément aux réactions :

$$2FeSeS + \frac{11}{2} O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2 + 2SeO_2,$$

$$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3 ,$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4.$$

La composition des boues sélénieuses brutes des installations indigènes d'acide sulfurique est celle indiquée dans le tableau 3.

Il s'ensuit de ces données que les nouvelles installations d'acide sulfurique produisent des boues rentables pour l'extraction du sélénium. De la littérature de specialité [3], [7], [8] il résulte que les boues qui ont un contenu élevé en arsenic, sont soumises préalablement à une opération d'élimination de l'arsenic. Les boues ainsi traitées constituent la matière première pour l'extraction du sélénium.

Tableau 3

Composition des boues sélénieuses indigènes

Installation	SO_4^{2-} %	Se %	S %	As %	Pb %	Fe %	Te %	SiO_2 %
Valea Călugă-rească	1...2	0,3...0,5	0,1...1	25,1	20	36	—	3
Năvodari (2-ème ligne)	1...2	0,1...2	1...10	64,7	17	18	0,001	5
Tr. Măgurele	1...4	20...40	1,5	1...2	3	20...30	0,002	40
Baia Mare (C.C.M.)	1...2	0,1...0,2	0,1.. 1	25...30	30	10...20	—	15
Baia Mare (1 Mai)	1...2	0,1	—	60	25	2...3	—	4
Copșa Mică (C.C.M.)	1...2	0,1...0,2	0,1...1	1...2	5	10...20	—	20

4. Obtention du sélénium indigène

Dans notre industrie on obtient le sélénium, depuis 1960, par l'extraction des boues provenant de l'électrolyse du cuivre. En 1963 on a effectué les premiers essais d'extraction sur les boues provenant de la fabrication de l'acide sulfurique ; à partir de 1966 elles sont usinées *couramment* [21], [23].

Pour obtenir le sélénium, on a essayé deux technologies : a) par grillage oxydant avec du carbonate de sodium, b) par la méthode sulfito-sélective.

Le premiér procédé (par grillage) c'est une méthode classique [21]. Il a été utilisé à ICECHIM, avec le flux ci-dessous :

La boue, dont on a éliminé l'arsenic, est mélangée intensivement, après lavage et séchage, avec du carbonate de sodium, en proportion de 1 : 1 et puis grillée à 400 °C, en présence de l'air (four à griller polyétagé). Après cette opération le produit est lixivié à l'eau portée à l'ébullition pendant que les sélénites de sodium formés sont solubilisés. La solution est acidulée avec de l'acide chlorhidrique à 15% HCl et traitée avec du bioxyde de soufre. Le sélénium obtenu est séparé par filtration et puis séché. On obtient un sélénium ayant une pureté de 85...92% et un rendement de 85...90%. Compte tenu de la qualité inférieure du sélénium obtenu par ICECHIM, au Combinat Chimico-Métallurgique de Baia Mare nous avons établi une méthode originale — sulfito-sélective — d'extraction [8], qui a été adoptée comme procédé industriel pour la préparation du sélénium.

5. Principe de la méthode

La méthode est basée sur le traitement de la boue humide et purifiée d'arsenic, par cuisson dans une solution de sulfite de sodium de 250 g/l, lorsqu'on dissout le sélénium et le soufre, conformément aux réactions :

$$Se + Na_2SO_3 \xrightarrow{(Solution)} Na_2SeSO_3,$$

$$S + Na_2SO_3 \xrightarrow{(Solution)} Na_2S_2O_3.$$

Après filtration la solution est acidulée avec de l'acide sulfurique jusqu'à pH = 4,5, lorsqu'on ne sépare pas que du sélénium élémentaire :

$$Na_2SeSO_3 + Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2S_2O_3 + Se + Na_2SO_4 + H_2O + SO_2.$$

La suspension obtenue est soumise à la filtration et le sélénium ainsi séparé est lavé et séché.

6. Essais de laboratoire

De pareils essais ont eu pour but l'établissement des conditions de travail et notamment le rapport solide/liquide et le pH du système des réactants, par le traitement des solutions de sélénosulfate et de thiosulfate de sodium, avec de l'acide sulfurique.

7. Matières et méthodes

Les boues sélénieuses, désarséniées, ont eu la composition chimique indiquée dans de tableau 4.

Tableau 4

Composition des boues sélénieuses

Se %	S %	Fe %	SiO_2 %	Pb %	As %	Te %	H_2O %
6 ... 40	10 ... 20	30 ... 50	5 ... 10	15 ... 20	1 ... 2	0,01	20 ... 30

La boue humide et désarseniée est traitée avec une solution de sulfite de sodium à l'ébullition pendant 3...4 heures ; le sélénium et le soufre se dissouent quantitativement. On effectue cette opération sans agitation. La suspension est filtrée et le résidu lavé. La solution obtenue ayant 5... ...15 g/l Se est acidulée avec de l'acide sulfurique, quand l'on sépare le sélénium. Le produit, rouge, est lavé et séché, en obtenant ainsi un sélénium technique.

Dans le tableau 5 on donne les résultats des essais effectués.

En nous basant sur les données obtenues on a établi les paramètres suivants;

1° Rapport solide/liquide : 1/5...1/10, fonction de la teneur en sélénium et en soufre dans la matière première.

2° Finesse du materiel : résidu 2% sur le tamis à 4 900 mailles/cm².

3° Le pH de la solution acidulée après la séparation du sélénium : 4,5.

4° Température de la réaction : minimum 92°C.

Tableau 5

Résultats des essais de laboratoire

No. crt.	Boue sélénieuse utilisée		Solution Na_2SO_3 250 g/l	Durée d'agitation	Température	H_2SO_4 100% utilisé	pH de la solution acidulée	Solution obtenue		Se obtenu		Se non récupéré %		Rendement %
	g	Se	ml	heures	°C			ml	Se g/l	g	Se %	dans le résidu	dans la solution résiduelle	
1	100	7,7	300	4	95...100	60	<1	455	—	—	—	7,7	—	—
2	800	61,5	9 000	4	95...100	640	<1	11 500	—	70	79,5	2,2	3,1	92
3	700	54	9 000	3	95...100	610	3,5	11 200	4,65	49	98,1	1,7	3,4	91
4	100	7,7	1 000	2	95...100	59	4,0	1 200	—	7,5	97,2	0,1	0,1	97
5	100	8,5	1 000	3	95...100	65	4,5	1 350	7,7	8,4	99,0	0,1	—	98

5° Durée de l'agitation : minimum 3 heures.

En respectant ces paramètres on obtient : a) un rendement d'extraction minimum 93%, b) la pureté du sélénium obtenu minimum de 96% Se.

8. Essais demi-industriels

Dans 1 m³ d'eau on a dissout, sans agitation, 350 kg de sulfite de sodium déchet ayant 75% Na_2SO_4 ; à cette solution, chauffée à 80 °C, on a ajouté 120 kg de boue désarséniée. On a agité la suspension pendant 6 h à une température de 92°...96 °C.

L'outillage employé est constitué d'un réacteur en acier de 2 m³ capacité, muni d'un agitateur avec des palettes qui tournent à une vitesse de 60 rot/min et un serpentin pour chauffage.

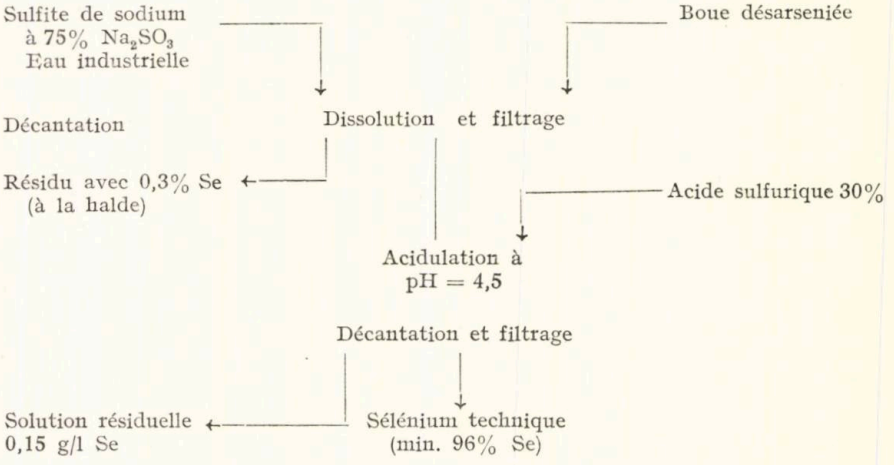


Fig. 1. — Schéma du processus technologique.

Les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus sont présentés dans le tableau 6.

9. Essais industriels

En utilisant la technologie établie, on a soumis à cette transformation 3 050 kg boue humide ayant la composition : 35,89% Se et 29,5% eau, provenant de l'installation d'acide sulfurique du Combinat Chimique de Turnu Măgurele.

À la suite de l'usinage on a obtenu 730 kg sélénium technique ayant une pureté de 98,2% Se, avec un rendement de 96,5%.

L'outillage employé a été confectionné en acier sans protection, à l'exception du vas d'acidulation qui a été doublé avec de P.C.V.

Les résultats obtenus sont presentés dans le tableau 7.

Tableau 6

Résultats des essais demi-industriels

Matières introduites dans le processus	kg	Teneur						Substances obtenues		Rendement
		Se	S	Fe	SiO_2	Pb	Se	Se	Se non récupéré	
		%	%	%	%	%	kg	kg	kg	%
I-ère charge										
Boue sélénieuse	120	8,5	10,5	43,7	5,3	17,3	10,2	9,1	—	89,2
Résidu après l'extraction et le filtrage	77	0,56	2,2	63,0	10,5	19,1	—	—	0,43	
Solution résiduelle	1 600	0,043	—	—	—	—	—	—	0,69	
II-ème charge										
Boue sélénieuse	80	8,5	10,5	43,7	5,3	17,3	6,8	6,2	—	91,2
Résidu après l'extraction et le filtrage	52,5	0,64	1,70	64,7	11,6	20,0	—	—	0,33	
Solution résiduelle	1 350	0,018	—	—	—	—	—	—	0,24	

Tableau 7

Résultats des essais industriels

Matières introduites dans le processus	Humides kg	Sèches kg	Se %	S %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	Pb %	As %	Rendement %
Boue	3 050	2 110	35,8	1,1	15,2	37,4	2,4	0,2	
Sulfite de sodium déchet (75% Na_2SO_3)		5 000							
Acide sulfurique		2 500							
Produits résultés du processus									
Sélénium technique		730	98,2	0,2	0,5	0,5	0,002		94,9
Boue résiduelle	1 810	1 250	0,30	0,1	25,1	67,1	3,5	0,3	
Solution résiduelle		15 200	0,02	0,1					

10. Conclusions

1. On a établi, à l'échelle industrielle, un processus technologique à développement normal, pour la préparation du sélénium technique, à partir des boues provenant des installations d'acide sulfurique.

2. Le rendement d'extraction du sélénium est de 95%.
3. La pureté du produit obtenu est de 98% Se.
4. Le sélénium ainsi obtenu correspond quant au prix de revient et, après la purification, il est propre à être exporté.

Combinat Chimico-Métallurgique, Baia Mare
et
Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie technologique

BIBLIOGRAPHIE

1. Pascal P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale.* Vol. **13,** Dunod, Paris, pp. 1651—2040
2. Кудрявцев А. А., *Химия и технология селена и теллура.* М., 1961.
3. Schreiter N., *Seltene Metalle.* VEB, Leipzig, 1961.
4. Freiberg, *Metallurgie der seltenen Metalle und der Spurenmetalle.* Leipzig, 1964, S. 278—281.
5. Тищенко А. А., Смирнов В. И., ДАН СССР, 1962, **145**, *4*, стр. 863—866.
6. * * * *Procédé d'obtention du sélénium de ses mélanges.* Brevet U.R.S.S., 64707/1954.
7. * * * *Procédé d'obtention du sélénium des boues de l'acide sulfurique.* Brevet Espagnol, 2070.
8. Goldstein J., Laday I., *Procedeu de obținere a seleniului din nămolurile desarseniate în instalațiile de acid sulfuric.* Brevet R.S.R., Nr. 48601, 1964.
9. Жункинд П. Л., Бум. пром., 1962, *4*
10. * * * Bul. of the Chem. Soc. of Japan, 1961, **34**, *5*.
11. Сосникова К. А., Езерницкая М. Е., Цветные металлы, 1960, *3*.
12. Bazay W., Chem. Ing. Tehn., 1965, *7*.
13. Scowerski M., Przem. Chem., 1956, *8*.
14. * * * Химия и хим. технол., 1957, *11*.
15. Жевлаш Ю. Н., Chem. Zentralblatt, 1964, *16*, ref. 1886.
16. * * * Цветные металлы, 1959, *9*.
17. * * * *Recuperarea seleniului din nămolurile de la fabricarea gazelor la fabricarea acidului sulfuric.* I.D.T., Buc., nr. 23 148.
18. Goldstein J., *Extragerea seleniului și a telurului din subprodusele metalurgiei neferoase* (în manuscris).
19. Blankemberg A., Rev. de chimie, 1958, *2*.
20. Niderkorn I., Roman P., *Introducere în chimia și tehnologia materialelor și a semiconductorilor.* Ed. tehn., Buc., 1964.
21. Goldstein J., *Procedeu de separare a seleniului și a telurului.* Brevet R.S.R., nr. 47300 1963.
22. Goldstein J., Rev. de chimie, 1966, *8*.

EXTRAGEREA SELENIULUI DIN NĂMOLURILE INDIGENE PROVENITE DIN INSTALAȚIILE DE FABRICARE A ACIDULUI SULFURIC

(Rezumat)

Se stabilește un proces tehnologic original pentru obținerea seleniului din nămolurile care rezultă din purificarea gazelor în industria acidului sulfuric.

Principiul procesului constă în separarea seleniului din nămoluri sub forma de selenosulfat de sodiu și reducerea acestuia la seleniu elementar prin acidulare cu acid sulfuric. Se obține un seleniu tehnic cu o puritate de 98% și un randament de extracție de 93,5...96,5 %.

Procesul tehnologic pe scară industrială a fost realizat la Combinatul chimico-metalurgic, Baia Mare.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Schema procesului tehnologic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

УДК 545.38

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ СН-КИСЛОТ

Акад. О. А. РЕУТОВ, К. П. БУТИН и И. П. БЕЛЕЦКАЯ

Посвящается академику
Кристофору Симионеску
в связи с его 50-летием

1. *Введение*

Многие реакции органических и металлоорганических соединений проходят через переходные состояния карбанионного типа, поэтому вопрос об относительной стабильности занимает важное место в органической химии. До последнего времени данных о стабильности карбанионов было известно мало. Однако за последние 10 лет, благодаря работам Шатенштейна [1], Крама [2], Стрейтвизера [3], Лесси [4], Белла [5], Эйгена [6], Ритчи [7] и др., удалось оценить относительную стабильность большого числа разнообразных по структуре карбанионов.

Количественной мерой термодинамической стабильности карбаниона $R^{\ominus}$ по отношению к какому-либо стандартному акцептору $A^{\oplus}$ является константа равновесия (K) реакции:

$$R^{\ominus} + A^{\oplus} \underset{}{\overset{K}{\rightleftarrows}} RA.$$

Чем больше величина K, тем меньше стабильность карбаниона в среде, содержащей $A^{\oplus}$. В качестве акцепторов карбанионов могут выступать различные частицы: катионы металлов, нейтральные кислоты Льюиса, протон и т. д. Простейшим акцептором карбанионов является протон; в этом случае стабильность карбанионов может быть связана с кислотностью СН-кислот, т. е. с константой кислотной диссоциации углеводородов:

$$R{-}H + B \overset{K_a}{\rightleftarrows} R^{\ominus} + HB^{\oplus}, \quad -\lg K_a = pK_a.$$

Таким образом, проблема определения относительной устойчивости карбанионов сводится к проблеме определения кислотности углеводородов (СН-кислот). Эта проблема еще далека от окончательного решения, так как на пути ее решения возникают огромные экспериментальные трудности, связанные с тем, что СН-кислоты в большинстве своем являются чрезвычайно слабыми кислотами.

Термодинамическая кислотность может быть определена индикаторным или потенциометрическим титрованием СН-кислот подходящим основанием в подходящем растворителе.

В настоящее время существует несколько шкал термодинамической кислотности СН-кислот. При исследовании реакции метталлирования СН-кислот

$$RH + R'M \rightleftarrows RM + R'H, \quad (M = K, Na),$$

Мак-Ивен [8] получил шкалу кислотности углеводородов в эфире и бензоле. Стрейтвизер и сотр. [3] изучили равновесие между циклогексиламидами лития или цезия и различными СН-кислотами в циклогексиламине в качестве растворителя

$$RH + ц.\text{-}C_6H_{11}NHM \rightleftarrows RM + ц.\text{-}C_6H_{11}NH_2, \quad (M = Li, Cs).$$

Ими была предложена шкала кислотности в циклогексиламине. Отметим, что между шкалами кислотности Стрейтвизера и Мак-Ивена существенного различия не наблюдается.

Стейнер и Гилберт [9] спектрофотометрическими методом, и Ритчи и сотр. [10] ... [12] методом потенциометрического титрования со стеклянным электродом специальной конструкции, определили кислотность ряда СН-кислот в диметилсульфоксиде.

Эти исследования позволили определить кислотность СН-кислот, сила которых изменялась в пределах от 6 до 33 единиц pK_a, и которые включали углеводороды Куна [13], конденсированные углеводороды (флуорен, инден и др.), циклопентадиен, фенилацетилен, полиарилметаны и некоторые другие СН-кислоты. Термодинамическую кислотность более слабых СН-кислот (арены, этилены, алканы; $pK_a > 33$) в настоящее время определить нельзя, так как невозможно подобрать основание подходящей силы.

В качестве меры кислотности очень слабых СН-кислот было предложено использовать величины констант скоростей изотопного обмена водорода в СН-кислотах, катализируемого основаниями [1]. В общем виде реакцию изотопного обмена можно представить схемой:

$$RH + B^{\ominus} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R^{\ominus}\ldots HB \xrightarrow[k_2]{DB} R^{\ominus}\ldots DB \xrightarrow{k_3} RD + B^{\ominus},$$

$$(B^{\ominus} = NH_2^{\ominus},\ CH_3O^{\ominus},\ \text{цикло} = C_6H_{11}NH^{\ominus} \text{ и т. д.});$$

(DB — чаще всего молекула растворителя, поэтому реакция k_2 необратима).

Скорость этой реакции характеризует, так называемую, „кинетическую" кислотность СН-кислот (термин введен Пирсоном и Диллоном [14]). Кинетическая кислотность может быть связана с термодинамической на основе принципа Бренстеда:

$$\lg k_1 = -\alpha\, pK_a + \text{const.},$$

где α — коэффициент Бренстеда (обычно $0 < \alpha < 1$).

Удовлетворительная корреляция между $\lg k_1$ и pK_a наблюдается только в сериях родственных СН-кислот [2] и только в тех случаях, когда стадия, определяющая скорость обмена, имеет достаточное сходство с ионизацией кислот и стерические препятсвия в серии кислот почти одинаковы. Другим важным ограничением корреляции между термодинамической и кинетической кислотностью является нелинейность бренстедовской зависимости, наблюдающаяся в широком интервале pK_a [6].

Первую и до настоящего времени единственную попытку создания универсальной шкалы кислотности СН-кислот предпринял Крам [2]. Для построения шкалы кислотности Крам использовал данные Мак-Ивена по равновесным реакциям металлирования СН-кислот в эфире и бензоле, данные Стрейтвизера по аналогичной реакции в циклогексиламине, также данные Эпплквиста [15] и Десси [4].

Интересный метод Эпплквиста и О'Брейна [15] позволяет использовать константы равновесия обмена галогена на металл между иодбензолом и литийорганическим соединениями в качестве меры равновесной кислотности:

$$RLi + C_6H_5J \xrightarrow[\text{(эфир или эфир-пентан)}]{-70^\circ} RJ + C_6H_5Li.$$

Этот метод был применен для оценки кислотности этилена, бензола, алканов и циклоалканов. По мнению Стрейтвизера [3] количественные значения этих результатов невелико, поскольку возможны стерические влияния на ассоциацию металлоорганических соединений, а также стерические эффекты, связанные с наличием объемистого атома иода.

В качестве меры равновесной кислотности по Десси [4] может служить константа равновесия реакции

$$R—hg + R'—mg \underset{25°}{\overset{ТГФ}{\rightleftharpoons}} R'—hg + R—mg.$$

Это равновесие двигается вправо при увеличении силы кислоты RH (при одном и том же R′ в R′—mg).

Используя эти результаты, а также некоторые данные по кинетической кислотности, Крам составил шкалу кислотности углеводородов названную шкалой МСЭД (шкала Мак-Ивена, Стрейтвизера, Эпплквиста, Десси).

Основным недостатком шкалы Крама является то, что она основана на данных, полученных разными методами в разных растворителях. В связи с этим точность этой шкалы, особенно в области низкой кислотности невелика.

Описываемый ниже полярографический метод определения кислотности CH-кислот, несмотря на некоторые ограничения, имеет то существенное достоинство, что с его помощью можно определять кислотность CH-кислот в очень широком интервале величин pK_a в любом полярном растворителе, даже более ,,кислом", чем изучаемая CH-кислота. Полярографический метод определения кислотности CH-кислот основан на существовании корреляции между параметрами электрохимического восстановления ртутноорганических соединений общей формулы R_2Hg и величинами pR_a CH-кислот RH[1]). Основным условием, необходимость которого очевидна, является общность механизма электрохимического восстановления всей серии соединений R_2Hg. Эти соединения восстанавливаются необратимо в одну дву хэлектронную стадию:

$$R_2Hg + 2e^- \rightarrow 2R^{\ominus} + Hg^0.$$

По-видимому, во многих случаях при образовании переходного состояния в этой реакции не происходит разрыва других связей, кроме C—Hg, не зависимо от природы R [18].

2. *Полярографическая шкала кислотности* CH-*связей в органических соединениях*

В таблицах 1 и 4 приведены потенциалы полуволн ($E_{1/2}$), соответствующие расщеплению связи C — Hg в различных ртутноорганических соединениях R_2Hg. При рассмотрении этих данных можно сделать вывод, что,

---

[1]) Следует отметить, что первые попытки использовать полярографический метод для оценки стабильности карбанионов были сделаны Стрейтвизером и Перрином [16] — на основе данных по электрохимическому востановлению хлористых бензилов и Десси и сотр. [17] — на основе данных по полярографии ртутноорганических радикалов, RH′, однако эти попытки не оказались успешными.

в общем, более полярные связи C—Hg восстанавливаются легче (т.е. при более положительных потенциалах), чем связи C—Hg в более ковалентных соединениях. Более ионные ртутноорганические соединения R_2Hg соответствуют более стабильным карбанионам $R^{\ominus}$, поэтому можно ожидать, что относительная легкость восстановления R_2Hg связана с относительной стабильностью карбанионов $R^{\ominus}$. (Стабильность карбанионов характеризуется константой равновесия $R_2Hg \rightleftarrows 2R^{\ominus} + Hg^{2\oplus}$).

Логарифм скорости необратимого электрохимического процесса при потенциале равном нулю относительно электрода сравнения пропорционален величине $\alpha n_a E_{1/2}$, где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны и αn_a — произведение электрохимического коэффициента переноса[2]) на число электронов, участвующих в потенциал-определяющей стадии.

Если скорость восстановления ртутноорганических соединений возрастает с увеличением стабильности карбаниона, то можно предположить, что для ряда R_2Hg будет справедливым следующее эмпирическое уравнение [19] ... [22]:

$$\alpha n_a E_{1/2} = \rho pK_a + \text{const.},$$

или

$$\Delta(\alpha n_a E_{1/2}) = \rho \Delta pK_a, \tag{1}$$

где ρ — константа, зависящая от условий проведения эксперимента. В уравнении (1) в качестве меры стабильности карбанионов используются величины констант кислотной диссоциации CH-кислот RH. Если ρ не зависит от структуры R_2Hg (и RH), то уравнение (1) является линейным, т. е. между величинами $\alpha n_a E_{1/2}$ (R_2Hg) и pK_a (RH) существует прямая пропорциональная зависимость. В § **3** возможность корреляции по уравнению (1) будет рассмотрена с точки зрения теории электродных процессов и будет показано, что при некоторых допущениях линейная зависимость между $\alpha n_a E_{1/2}$ и pK_a действительно должна существовать.

Для того чтобы проверить справедливость корреляционного уравнения (1) мы провели измерение полярографических параметров для ряда R_2Hg в 60%-ном водном диметилформамиде (ДМФ) на фоне 0,1 *н* Et_4NClO_4 и сравнили эти параметры с величинами pK_a соответствующих углеводородов RH. Результаты измерений приведены в таблице 1; использовались значения pK_a CH-кислот из шкалы МСЭД.

График, приведенный на рис. 1, показывает, что между величинами $\alpha n_a E_{1/2}$ (R_2Hg) и pK_a (RH) действительно существует линейная корреляция, в то время как $E_{1/2}$ зависит от pK_a беспорядочным образом. Из найденной зависимости $\alpha n_a E_{1/2}$ (R_2Hg) от pK_a (RH) можно вычислить

---

[2]) Смысл электрохимического коэффициента переноса аналогичен смыслу коэффициента Бренстеда. Различие состоит лишь в том, что первый относится к реакции переноса электрона, а второй к реакции переноса протона.

значения pK_a CH-кислот, для которых они не были определены. Величины pK_a для ряда CH-кислот, определенные полярографическим методом, представлены в последнем столбце таблицы 1.

Таблица 1

Полярографические параметры восстановления симметричных ртутноорганических соединений R_2Hg, 60% ДМФ—H_2O, 0,1 *н* Et_4NClO_4, 25°C, $t = 2{,}3$ сек.

№	R в R_2Hg	C**) ммоль/л	$-E_{1/2}$ *) в	αn_a в	$-\alpha n_a E_{1/2}$ в	pK_a (RH)
1	$CH_2=CH$	0,2	2,30	0,52	1,20	36
2	C_6H_5	0,5	2,20	0,58	1,28	37
3	$C_6H_5CH_2$	0,2	1,72	0,68	1,17	35
4	C_6Cl_5	0,2	1,69	0,60	1,01	30,5
5	ClCH=CH (транс)	0,05	1,68	0,60	1,01	31
6	$C_6H_5C\equiv C$	0,01	1,07	0,38	0,41	18,5
7	C_6F_5	0,01	0,86	0,80	0,69	23
8	CH_2COOCH_3	0,05	0,80	0,86	0,69	24
9	$CCl_2=CCl$	0,05	0,54	0,90	0,49	18
10	цикло=C_5H_5	0,5	0,50	0,76	0,38	16
11	$CHC_6H_5COOC_2H_5$	0,05	0,36	1,10	0,40	17
12	$CH_2COCH_2COOC_2H_5$	0,05	0,35	0,52	0,18	—
13	трет.-$C_4H_9COCH_2$	0,05	0,34	1,12	0,38	21
14	CN	0,1	0,29	0,48	0,14	9,5

*) Относительно нас. к. э.

**) Как правило, при увеличении концентрации R_2Hg полярографическая волна искажается (максимумы, предволны и т. д.), поэтому для измерений выбиралась наиболее оптимальная концентрация.

а) *Кислотность алканов*

Полярографический метод позволяет определить pK_a таких слабых кислот, как алканы, для которых возможности существующих методов весьма ограничены. К сожалению, в 60% ДМФ на фоне 0,1 *н* Et_4NClO_4 волны восстановления диалкилртутных соединений не наблюдаются, однако их можно наблюдать в безводном ДМФ на фоне 0,1 *н* $(C_6H_{13})_4NClO_4$. Эта соль восстанавливается в безводном ДМФ при потенциале —2,95 в (нас. к. э.). Потенциалы, при которых восстанавливаются диалкилртутные соединения, настолько отрицательны, что даже в этих условиях верхняя часть волны искажается током разряда катиона фона. Поэтом использовались большие концентрации Alk_2Hg ($\sim 10^{-2}$ моль/л), что приводило к большому искажению волны, вследствие падения напряжения в ячейке. Параметры восстановления Alk_2Hg были определены после введения iR-поправок и учета тока разряда электролита, поэтому их точность невелика.

В таблице 2 приведены полярографические параметры, для пяти диалкилртутных соединений. Зависимость $\alpha n_a E_{1/2}$ от pK_a представлена на рис. 2. Как видно, найденные значения pK_a для алканов сильно отличаются от значений шкалы МСЭД, особенно для метана и пропана (положение 2). Обратим внимание, что для метана, кроме $pK_a = 40$ по шкале МСЭД, существуют еще два значения pK_a: 48 [3] и 58 [23].

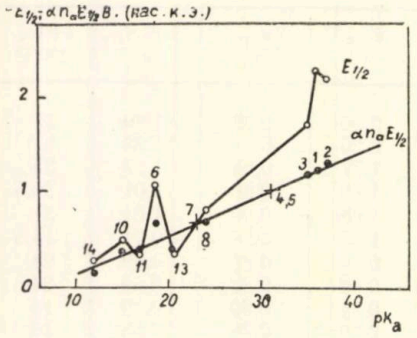


Рис. 1. — Зависимость параметров полярографического восстановления соединений R_2Hg от pK_a соответствующих CH-кислот RH. Номера точек соответствуют номерам соединений из таблице 1.

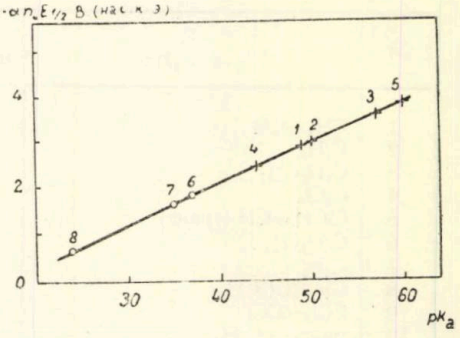


Рис. 2. — Зависимость параметров полярографического восстановления соединений R_2Hg от pK_a сответствующих CH-кислот RH. Номера точек соответствуют номерам соединений из тавлице. 2.

Таблица 2

Полярографические параметры симметричных ртутноорганических соединений
ДМФ, 0,1 *н* $(C_6H_{13})_4NClO_4$, 25°C

№	R в R_2Hg	$-E_{1/2}$*) в	αn_a	$\alpha n_a E_{1/2}$*) в	pK_a	pK_a (МСЭД)
1	$н\text{-}C_3H_7$	2,98	0,96	2,86	49	—
2	$н\text{-}C_4H_9$	2,97	0,98	2,91	50	—
3	CH_3	2,88	1,26	3,62	57	40
4	C_2H_5	2,86	0,86	2,46	44	42
5	изо-C_3H_7	2,86	1,34	3,83	60	44
6	C_6H_5	2,49	0,72	1,79	37	37
7	$C_6H_5CH_2$	2,05	0,78	1,60	35	35
8	CH_3OOCCH_2	1,47	0,44	0,65	24	—

*) Относительно нас. к.э.

б) *Кислотность баренов*

Полярографический метод был применен В. И. Станко и сотр. [49], [50] для оценки кислотности изомерных баренов (дикарбадодекаборанов) нового класса бороорганических соединений, полученного в 1963 году. Известно, что *орто-* и *мета*-бареновые системы обладают сильными электроноакцепторными свойствами [24] ... [26] причем электронодефицитный борный скелет обусловливает подвижность атомов водорода при углеродных атомах бареновых ядер [27]. При введении атомов хлора в бареновое ядро кислые свойства CH-связей возрастают, и декахлорбарен является уже истинной бренстедовской кислотой, растворимой в щелочах [28], [29].

С целью определения pK_a бареновых систем мы исследовали полярографическое восстановление ряда соответствующих ртутных производных. Полярографические параметры этих соединений и значения pK_a соответствующих карборанов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Полярографические параметры для бис-баренилртутных соединений, концентрация ДМФ 2.10^{-4} моль/л, 0,1 *н* Et_4NClO_4, 25°C, t = 2,3 сек

№	R в R_2Hg	αn_a	$-E_{1/2}$ *) в	$-\alpha n_a E_{1/2}$* в	pK_a***)
1	*о*-Баренил	0,66	0,76	0,50	17
2	2=Метил-*о*-баренил	0,60	0,82	0,50	17
3	2=фенил-*о*-баренил	0,52	0,74	0,38	15
4	10,12-Дихлор-*о*-баренил	0,40	0,86	0,34	14
5	*м*-Баренил	0,50	1,31	0,66	20
6	7=Метил-*м*-баренил	0,58	1,31	0,76	21
7	7=фенил-*м*-баренил	0,70	1,20	0,84	22
8	9(10)=Хлор-*м*-баренил	0,52	0,99	0,52	17
9	*п*=Баренил**)	0,90	1,78	1,60	33
10	$C_6H_5CH_2$	0,80	1,91	1,50	35
11	CH_3OOCCH_2	0,78	1,24	0,96	24
12	$CHC_6H_5COOC_2H_5$	0,62	0,67	0,42	17
13	CN	0,36	0,49	0,18	12

*) Относительно нас. к.э.
**) Данные получены на фоне 0,1 *н* Bu_4NClO_4 (см. табл. 4).
***) См., однако, [30].

Из полученных данных следует, что кислотных свойства изомерных баренов уменьшаются в ряду:

$$o\text{-барен} > n\text{-барен} > м\text{-барен}.$$

о- и *м*-Барены и их производные являются довольно сильными CH-кислотами (pK_a изменяются в интервале от 12 до 23,5). Введение метильной груп-

пы уменьшает кислотность *м*-баренового ядра и мало влияет на кислотность *о*-баренового ядра. Фенильная группа повышает кислотность *о*-барена понижает кислотность *м*-барена. Введение электроотрицательных заместителей (хлор) повышает стабильность соответствующих баренил-анионов.

б) *Кислотность фторзамещенных* CH-*кислот*

Изучение реакций металлирования и изотопного обмена фторированных углеводородов показывает, что эти соединения, как правило, обладают относительно высокой кислотностью. В последние годы появились работы, посвященные определению кинетической кислотности фторсодержащих алканов [31], бициклоалканов [32], аренов [33], этиленов [34] и эфиров уксусной кислоты [35]. Результаты работ показывают, что полифторированные соединения легко вступают в реакцию изотопного обмена водорода в мягких условиях, даже в такой среде, как разбавленный раствор метилата натрия в метаноле.

Введение атома фтора в молекулу органического соединения не всегда повышает кислотность последнего. Если атом фтора связан непосредственно с атомом углерода, который при отрыве протона превращается в карбанионный центр, то кислотность соответствующей фторированной CH-кислоты может как повышаться, так и понижаться. В том случае, когда образующийся карбанион имеет sp^3-конфигурацию (т.е. конфигурацию исходной CH-кислоты), индуктивный эффект фтора стабилизирует карбанион, повышает силу CH-кислоты по сравнению с нефторированным соединением. Если же образующийся при диссоциации CH-кислоты карбанион приобретает плоскую sp^2-конфигурацию, то вследствие неблагоприятного влияния неподеленных пар электронов атома фтора на соседний карбанионный центр, кислотность соединения при введении фтора уменьшается. Уменьшение кислотности углеводородов при введении атома фтора впервые наблюдал Хайн [35] на примере α-фторзамещенных эфиров уксусной кислоты. В общем случае уменьшение или увеличение кислотности CH-кислоты при введении фтора в α-положение, заранее предсказать нельзя, поскольку образующиеся карбанионы могут иметь разную степень перегибридизации относительно sp^3-состояния исходной CH-кислоты. В связи с этим количественное определение кислотности различных фторсодержащих соединений представляют определенный теоретический интерес.

Мы совместно с Л. С. Германом и В. Р. Полищуком исследовали кислотность ряда фторзамещенных соединений, а также некоторых других соединений, содержащих электроноакцепторные группы [36].

Полярограммы ртутноорганических соединений снимались в безводном диметилформамиде (ДМФ) на фоне 0,1 *н* перхлората тетра-*н*.-бутиламмония при 25°C. Величины потенциалов полуволны и наклоны полярографических волн, из которых вычислялись значения αn_a, были определены с помощью графиков Гейровского, построенных в координатах

$E - \lg [i/(i_d - i)]$ (где i — ток при потенциале E, i_d — предельный диффузионный ток). Результаты измерений приведены в таблице 4. В этой таблице ртутноорганические соединения расположены в порядке уменьшения отрицательных величин $E_{1/2}$.

Таблица 4

Полярографические параметры электровосстановления симметричных ртутноорганических соединений R_2Hg, ДМФ, 0,1 *н* $(C_4H_9)_4NClO_4$, 25°C

№	R в R_2Hg	Концентрация ммоль/л	$-E_{1/2}$ *) в	αn_a	$-\alpha n_a E_{1/2}$ в	pK_a
1	$CH_2=CH$	0,2	2,62	0,72	1,88	36,5 **)
2	C_6H_5	0,2	2,61	0,66	1,82	37 **)
3	$C_6H_5CH_2$	0,2	2,17	0,76	1,65	35 **)
4	*п*-Карборанил—	0,02	1,78	0,90	1,60	33
5	$C_6H_5C\equiv C$	0,1	1,75	0,32	0,56	18,5 **)
6	$C_2F=CF$	0,26	1,70	0,49	0,83	20
7	*м*= Карборанил —	0,02	1,48	0,60	0,89	21
8	$CF_2COOC_2H_5$	0,1	1,48	0,66	0,98	25
9	CF_3	0,25	1,47	0,74	1,09	26,5
10	$C_6H_5SO_2CH_2$	0,1	1,37	0,69	0,95	27 ***)
11	CH_2COOCH_3	0,1	1,34	0,68	0,91	24
12	$CHFCOOC_2H_5$	0,1	1,17	0,74	0,87	21
13	C_6F_5	0,1	1,15	0,48	0,55	23
14	$(CF_3)_2CH$	0,1	1,04	0,87	0,90	22
15	$CFClCOOC_2H_5$	0,01	1,02	0,68	0,69	18
16	$(CF_3)_2CF$	0,1	0,94	1,02	0,95	22,5
17	*о*-Карборанил —	0,02	0,75	0,80	0,60	16
18	цикло$=C_5H_5$	0,2	0,59	1,04	0,61	15,5 **)
19	$CH(CF_3)COOC_2H_5$	0,12	0,59	0,50	0,30	16 ****)
20	CN	0,05	0,54	0,91	0,49	12 *****)
21	$CF(CF_3)COOC_2H_5$	0,2	0,48	0,39	0,19	14 ****)
22	CCl_3	0,02	0,46	1,02	0,47	15
23	$C(CF_3)_2COOC_2H_5$	0,1	0,45	1,02	0,46	14
24	CBr_3	0,2	0,16	0,90	0,15	9
25	$(CF_3)_3C$	0,1	− 0,01	0,53	—0,01	7

*) Относительно нас. к. э.
**) По шкале МСЭД.
***) В диметилсулфоксиде [37].
****) Отнесение сделано на основании величин потенциалов полуволн (см. текст).
*****) Значение pK_a для HCN определено потенциометрическим титрованием гидроокисью тетра-*н*-бутиламмония в ДМФ.

На основании данных таблицы 4 был построен график зависимости произведения $\alpha n_a E_{1/2}$ от величин pK_a соответствующих CH-кислот (рис.3). Для построения этого графика были выбраны следующие CH-кислоты: 1° цианистый водород, заначение pK_a которого было определено в настоящей работе путем потенциометрического кислотноосновного титрования в ДМФ и оказалось равным 12; 2° фенилацетилен, циклопентадиен, толуол и бен-

зол, для которых известна кислотность по шкале МСЭД; 3° *о*-, *м*- и *п*-барены, метилацетат и пентафторбензол, кислотность, которых в рамках шкалы МСЭД была определена нами ранее и 4° фенилметилсульфон, для которого в диметилсульфоксиде $pK_a = 27$ [37]. Построив по этим точкам калибровочный график, и экспериментально определив величины αn_a и $E_{1/2}$ для фторсодержащих ртутноорганических соединений, мы смогли таким образом оценить кислотность целого ряда фторсодержащих СН-кислот, и кроме того, хлороформа и бромоформа. Значение pK_a для этих соединений указаны в последнем столбце таблицы 4. Эти значения соответствуют кислотности фторсодержащих СН-кислот, приведенной в шкале МСЭД.

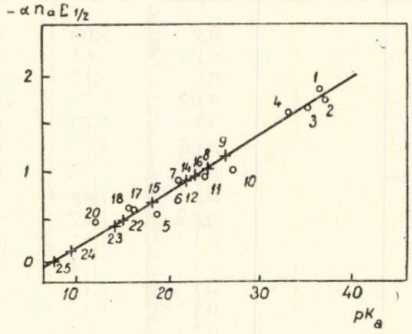


Рис. 3. — Зависимость параметров полярографического восстановления соединений R_2Hg от pK_a соответствующих СН-кислот RH. Номера точек соответствуют номерам соединений из таблице 4.

Кислотность соединений 19 и 21 из таблицы 4 оценивалась по величинам потенциалов полуволн, поскольку в случае этих соединений полярографические волны искажены и поэтому однозначно определить величины αn_a довольно трудно.

Из данных таблицы 4 следует, что кислотность галоформов возрастает в ряду:

$$CF_3H < CCl_3H < CBr_3H.$$

Этот ряд противоположен последовательности ожидаемой на основании индуктивных эффектов галогенов и может быть объяснен участием *d*-орбит [38]. Фтороформ является наименее сильной кислотой из всех галоформов, поскольку в этом случае резонанс с участием *d*-орбит, т. е. вклад структур с 10 электронами на внешней оболочке галогена, невозможен.

Кислотность замещенных эфиров уксусной кислоты увеличивается в следующей последовательности:

$$CF_2HCOOC_2H_5 < CH_3COOCH_3 < CH_2FCOOC_2H_5 < CHFClCOOC_2H_5.$$

Кислотность этилфторацетата приблизительно на 3 единицн pK_a больше, чем кислотность метилацетата (таблица 4), однако этилдифторацетат как кислота не только не сильнее незамещенного метилацетата, но даже немного слабее. Таким образом, введение в молекулу эфира уксусной кислоты в качестве заместителя одного атома фтора увеличивает, а введение двух атомов фтора уменьшает кислотность соединения. Эти данные согласуются с данными Хайна по изотопному обмену водорода в указанных соединениях [35]. В метаноле при 35°С метилфторацетат обменивает водород на дейтерий в два раза быстрее, а метилдифторацетат в 5 000 раз медленнее, чем метилацетат. Итак, введение фтора в качестве заместителя в α-положение СН-кислоты или уменьшает константу равновесия образования карбанионов (которые имеют sp^2-конфигурацию) или увеличивает ее, однако не в такой степени, как можно ожидать на основании индукционного эффекта галогена. Из данных таблицу 4 следует, что хлор в α-положении гораздо лучше стабилизирует карбанионы, чем фтор (ср.соединения 8 и 15, таблицу 4).

Отсутствие корреляции между кислотностью фторсодержащих углеводородов и индуктивным эффектом фтора наглядно иллюстрируется следующим рядом соединений, расположенных в порядке увеличения кислотности (таблица 4):

$$(CF_3)_2CH_2 \sim (CF_3)_2CFH \ll (CF_3)_3CH.$$

Введение фтора в положение 2 гексафторпропана почти не оказывает влияния на кислотность этого соединения, в то время как трифторметильная группа, которая по индукционному эффекту сравнима с атомом фтора [39], влияет очень сильно (таблица 4). Гораздо большее ацидифицирующее влияние CF_3-группы по сравнению с атомом фтора (которое часто объясняется см., однако, [32] „отрицательной гиперконъюгацией" CF_3-группы [31]); следует также из этого факта, что различие в кислотности соединений CH_3COOCH_3 и $CH_2(CF_3)COOC_2H_5$ составляет 8 единиц pK_a, а для соединений CH_3COOCH_3 и $CH_2FCOOC_2H_5$ — только 3 единицы pK_a (таблица 4).

Как уже было отмечено выше, в ряде работ изучалась кинетика катализируемых основаниями реакций изотопного обмена водорода во фторсодержащих СН-кислотах. Большинство этих реакций проводились в метаноле, причем в качестве основания использовался метилат натрия. В таблице 5 приведены логарифмы констант скоростей реакций изотопного обмена водорода для ряда фторсодержащих соединений, полученных в системе MeOH — MeONa. Если для этой серии соединений справедлив линейный принцип Бренстеда, то логарифмы констант скоростей реакции обмена должны отражать относительную кислотность соединений в метаноле. Для того чтобы сравнить имеющиеся в литературе данные по константам изотопного обмена водорода с данными по кислотности фторсодержащих СН-кислот, определенными полярографическим методом, мы определили параметры полярографического восстановления ряда ртутноорганических соединений в метаноле. Эти параметры представлены в таблице 5.

Таблица 5

Сравнение параметров полярографического восстановления некоторых ртутноорганических соединений R_2H (метанол, 0,1 *н* $(C_4H_9)_4NClO_4$, 25°C, концентрация R_2Hg 1.10^{-4} мол/л) *с константами изотопного обмена водорода соответствующих* CH-*кислот* RH *в системе* CH_3OH — CH_2ONa

№	R в R_2Hg или в RH	Полярография R_2H			Изотопный обмен H в RH		
		$-E_{1/2}$ *) в	αn_a	$-\alpha n_a E_{1/2}$ в	lg *k*	*t* °C	ссылка
1	$CF_2=CF$	1,46	0,56	0,82	—4,3	33	[34]
2	CF_3	1,33	0,69	0,92	> —6,9	75	[31]
3	C_6F_5	1,12	0,45	0,50	—1,1**)	35	[40]
4	$CF_2COOC_2H_5$	1,09	0,64	0,70	—5,1***)	35	[35]
5	$(CF_3)_2CF$	1,00	0,70	0,70	—1,6**)	35	[31]
6	CH_2COOCH_3	0,83	0,69	0,57	—2,9	35	[35]
7	$CHFCOOC_2H_5$	0,68	0,67	0,46	—2,6***)	35	[35]
8	CCl_3	0,35	0,67	0,23	—1,0	33	[34]
9	$(CF_3)_3C$	0,34	0,77	0,26	> 0	—29	[31]
10	$CH(C_6H_5)COOC_2H_5$	0,22	0,98	0,22	> —0,4***)	35	[35]

*) Относительно нас. к. э.
**) Экстраполировано к 35°C на основании известных значений $\Delta H^{\neq}$.
***) Константы для метиловых эфиров.

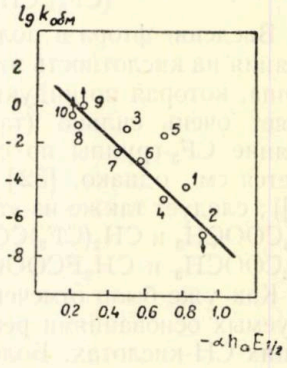


Рис. 4.— Зависимость между параметрами полярографичесого восстановления соединений R_2Hg и логарифмами констант скоростей изотопного обмена водорода в RH. Номера точек соответствуют номерам соединений из таблице 5.

На рис. 4 представлен график зависимости логарифмов констант скоростей изотопного обмена водорода от величин $\alpha n_a E_{1/2}$ (таблица 5) соответствующих фторсодержащих ртутноорганических соединений. Как видно, между этими величинами наблюдается удовлетворительная корреляция.

г) *Шкала кислотности* CH-*кислот*

Приведенные экспериментальные данные позволили нам составить полярографическую шкалу кислотности, которая охватывает CH-кислоты, имеюшие $pK_a^{\dagger}$ от 7 до 60. Эта шкала приведена в таблцие 6

Таблица 6

Полярографическая шкала кислотности CH-*кислот* PH

R в RH	pK$_a$	R в RH	pK$_a$
$(CH_3)_2CH$	60	$CHFCOOC_2H_5$	22
CH_3	57	$(CF_3)_2CH$	21
н. $=C_4H_9$	50	$(CH_3)_3CCOCH_2$	21
н. $=C_3H_7$	49	$CF_2=CF$	20
C_2H_5	44	$(CF_3)_2CF$	20
C_6H_5	37	$CClFCOOC_2H_5$	20
$CH_2=CH$	36	*о*-Карборанил	17
$C_6H_5CH_2$	35	$C_6H_5CHCOOC_2H_5$	17
$COOCH_3$	35*)	цикло$=C_5H_5$	16
п= Карборанил	32	CCl_3	15
C_6Cl_5	31	$CH(CF_3)COOC_2H_5$	15
CF_3	26	$CF(CF_3)COOC_2H_5$	14
$CF_2COOC_2H_5$	25	$C(CF_3)_2COO_2H_5$	13
$CH_2COOC_2H_5$	24	CN	12
C_6F_5	23	CBr_3	9
м= Карборанил	22	$(CF_3)_3C$	7

*) См. [19].

Опорные точки, использованные для построения этой шкалы, были взяты из МСЭД-шкалы, поэтому полярографическую шкалу следует рассматривать, как расширенный вариант шкалы МСЭД. Тем не менее, величины pK$_a$ для алканов, полученные полярографическим методом, сильно отличаются от величин pK$_a$ шкалы МСЭД (в некоторых случаях на 10 единиц в сторону больших значений), несмотря на то, что калибровочный график был построен по данным шкалы МСЭД. Возможно, это связано с неточностью шкалы МСЭД. В настоящее время эта шкала, по сравнению с другими шкалами кислотности, является наиболее полной с точки зрения интервала изменения кислотности CH-кислот. Она охватывает углеводороды с кислотностью от 15 до 45 единиц pK$_a$. Другие шкалы кислотности (Мак-Ивена, Стрейтвизера и др.) мы использовать не могли, поскольку они включают CH-кислоты, ртутные производные которых не устойчивы (например флуорен, трифенилметан и т.д.) и попытки их получения не приводили к успеху.

Предлагаемый в настоящей работе метод определения кислотности слабых кислот из данных по полярографии ртутноорганических соединений является одним из корреляционных методов определения кислотности. Этот метод имеет преимущество перед методом изотопного обмена водорода не только в быстроте проведения эксперимента, а главным образом в возможности с помощью одного метода исследовать очень широкий диапазон изменения кислотности. Кроме того, полярографический метод можно применять, когда в молекуле CH-кислоты содержатся группы чувствительные к

действию оснований. Основной экспериментальной трудностью при применении этого метода является необходимость синтеза ртутных производных СН-кислот.

Помимо ошибки, связанной с применением недостаточно точной шкалы МСЭД, на точность полярографической шкалы кислотности влияет ряд факторов, непосредственно связанных с методом. Во-первых, применение уравнения (1) предполагает, что механизм восстановления всех исследуемых ртутноорганических соединений одинаков. Как было показано в [18] это требование не всегда выполняется. Тем не менее, в настоящее время нельзя ответить на вопрос, каким образом из данных полярографии можно узнать, что механизм восстановления R_2Hg изменился настолько, что это соединение уже нельзя использовать для оценки кислотности RH. По-видимому, связь между $\alpha n_a E_{1/2}(R_2Hg)$ и pK_a (RH) должна существовать в том случае, если в переходном состоянии при восстановлении R_2Hg группа R имеет карбанионный характер. Во-вторых, необходимо иметь в виду, что в то время как точность определения $E_{1/2}$ составляет ± 5 mV, точность определения αn_a из наклона полярографический волны очень невелика ($\pm 10\%$), что вносит ошибку в результаты определения pK_a по значениям $\alpha n_a E_{1/2}$.

Наконец, еще одно ограничение связано с приближенным характером уравнения (1). Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в § **3**.

3. *Теоретическое рассмотрение связи между электрохимическими свойствами ртутноорганических соединений и кислотностью углеводородов*

В предыдущем разделе было показано, что существует линейная корреляция между полярографическими параметрами R_2Hg и величинами pK_a углеводородов RH (уравнение (1)). В этой главе будет рассмотрен вопрос о корреляции по уравнению (1) с точки зрения теории электрохимических процессов.

По-видимому, можно связать друг с другом следующие три процесса:

1° кислотную диссоциацию СН-кислоты

$$RH \overset{K_a}{\rightleftarrows} R^{\ominus} + H^{\oplus}; \tag{2}$$

2° диссоциацию ртутноорганического соединения

$$R_2Hg \rightleftarrows 2R^{\ominus} + H^{2\oplus} \tag{3}$$

и 3° электрохимическое восстановление ртутноорганического соединения

$$R_2Hg + 2\bar{e} \rightarrow 2R^{\ominus} + Hg^0. \tag{4}$$

Константы равновесий (2) и (3) характеризуют стабильность карбанионов в среде, содержащей доноры протонов или доноры катионов ртути, соответственно.

Симпсон [41] сравнил основность различных анионов с их сродством к катионам $CH_3Hg^{\oplus}$ и $Hg^{2\oplus}$. Он показал, что в общем случае между основностью частиц и их сродством к $Hg^{2\oplus}(CH_3Hg^{\oplus})$ определенной зависимости не существует, однако в работе [19] на основании данных Симпсона было показано, что в сериях родственных оснований, т. е. оснований, содержащих оцин и тот же донорный атом, возможна линейная корреляция между pK_a кислот HX и логарифмами констант ассоциации $X^{\ominus}$ с $Hg^{2\oplus}$ или $CH_3Hg^{\oplus}$. Аналогичный результат был получен для системы $(RCOO)_2Hg$—RCOOH [42]. Учитывая эти данные, можно предположить, что между сродством карбанионов к протону и к катиону ртути существует линейная зависимость.

Из уравнений (2) и (3) получаем:

$$\Delta \ln K_m = -A\Delta pK_a, \tag{5}$$

где A — константа, $\Delta \ln K_m$ — разность $\ln K_m$ между двумя ртутноорганическими соединениями, ΔpK_a — разность величин pK_a соответствующих CH-кислот.

Для равновесной реакции восстановления R_2Hg:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_m + \Delta G_{Hg^0/Hg^{2\oplus}},$$

где $\Delta G_{Hg^0/Hg^{2\oplus}}$ — окислительно-восстановительный потенциал системы $Hg^0/Hg^{2\oplus}$. Отсюда, при сравнении двух ртутноорганических соединений получаем:

$$-\Delta\Delta G^0 = RT\Delta \ln K_m. \tag{6}$$

Из уравнений (5) и (6) следует:

$$\Delta\Delta G^0 = RTA\Delta pK_a. \tag{7}$$

Если рассматривать восстановление ртутноорганических соединений при одном и том же потенциале E, то каждое соединение будет восстанавливаться при определенном перенапряжении

$$\eta = E - E^0, \tag{8}$$

где E^0 — равновесный потенциал для данного R_2Hg. Из уравнений (7) и (8) для двух ртутноорганических соединений имеем:

$$\Delta\eta = -\Delta E^0, \quad \Delta\eta = \frac{\Delta\Delta G^0}{F}, \quad \Delta\eta = A^*\Delta pK_a, \tag{9}$$

где A^* — константа.

Константа скорости электрохимического восстановления зависит от перенапряжения следующим образом [43]:

$$\Delta \ln k_e = \ln k_e^0 - \frac{\alpha n_a F}{RT}\eta, \tag{10}$$

где k_e^0 — константа скорости при равновесном потенциале.

Уравнение (10) предполагает, что коэффициент переноса α постоянен. Если α зависит от перенапряжения [44], [45], то при $n_a = 1$ уравнение (10) можно записать следующим образом:

$$\ln k_e = \ln k_e^0 - \frac{F}{RT}\int_0^{\eta} \alpha \, d\eta. \tag{11}$$

Различие скоростей для любой пары соединений R_2Hg при одинаковом потенциале, в частности при $E = 0$, определяется выражением:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \frac{F}{RT}\int_{\eta_1}^{\eta_2} \alpha \, d\eta$$

из которого получаем:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \frac{\alpha_e F}{RT}\Delta\eta, \tag{12}$$

где α_e — значение коэффициента переноса в интервале перенапряжений.

Из уравнения (9) и (12) получаем:

$$\Delta \ln k_e = \Delta \ln k_e^0 - \alpha A \Delta pK_a. \tag{13}$$

Из уравнения (13) следует, что относительная скорость восстановления R_2Hg зависит не только от относительной стабильности соответствующих карбанионов $R^{\ominus}(\Delta pK_a)$, но и от относительных скоростей восстановления при $\Delta pK_a = 0$, т.е. от разности скоростей переноса электрона при равновесных потенциалах $R_2Hg(\Delta \ln k_e^0)$.

По аналогии с реакциями переноса протона $HA + B^{\ominus} \rightleftarrows A^{\ominus} + HB$ [18], можно считать, что $\Delta\eta$ при переносе электрона эквивалентно $pK_a(HA) - pK_a(HB)$ при переносе протона, а $\Delta \ln k_e^0$ — относительной скорости переноса протона при $pK_a(HA) - pK_a(HB) = 0$. Величина $\Delta \ln k_e^0$ должна, по-видимому, быть связана с энергией реорганизации системы в процессе переноса электрона. При изменении структуры кислоты, изменение скорости переноса протона при $pK_a(HA) - pK_a(HB) = 0$ может быть связано с изменением pK_a кислоты. Аналогично, в случае реакции переноса электрона, можно считать, что в первом приближении величина $\Delta \ln k_e^0$ линейно связана с $\ln K_m(R_2Hg)$, т. е. с $pK_a(RH)$.

В таком случае, если предположить, что α_e в рассматриваемом интервале перенапряжений постоянно[3]), из уравнения (13) получаем:

$$\Delta \ln k_e = -\rho' \Delta \mathrm{p}K_a. \tag{14}$$

Константа скорости k_e должна быть измерена при одном и том же потенциале для всех R_2Hg. Однако в настоящее время подобные измерения провести невозможно. Поэтому для приближенной оценки константы скорости k_e при потенциале $E = 0$ мы использовали уравнение К о у т е ц к о г о — Д е л а х е я [46], которое при условии, что период капания электрода постоянен и коэффициент диффузии мало изменяется в рассматриваемой серии R_2Hg, имеет вид:

$$\frac{\alpha n_a F}{RT} E_{1/2} = \ln k_{E=0} + \text{const.}, \tag{15}$$

где $k_{E=0}$ — константа скорости переноса электрона при потенциале $E=0$, α — полярографический коэффициент переноса при потенциале $E_{1/2}$. Из уравнений (14) и (15) можно получить уравнение (1).

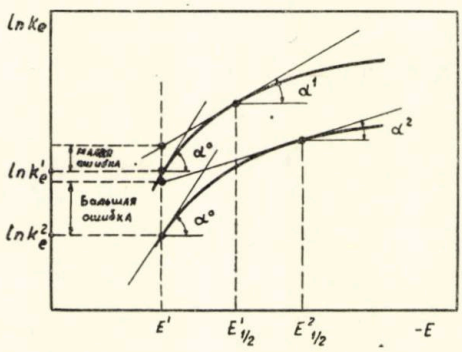


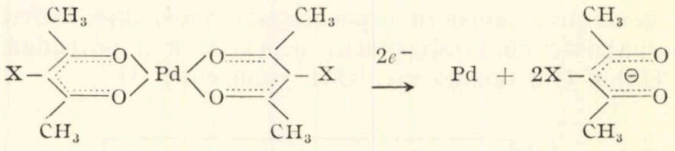
Рис. 5. — Зависимость логарифма константы скорости электрохимической реакции от потенциала для двух различных соединений.

Зависимость $\ln k_e$ от потенциала электрода показана на рис. 5. Очевидно, что ошибка при определении $\ln k_e$ зависит от выбора потенциала (E'), при котором производится сравнение скоростей восстановления R_2Hg. Таким образом, величина $\frac{\alpha n_a F}{RT}(E_{1/2} - E')$, которая определяется путем линейной экстраполяции касательной в точке $E_{1/2}$ к E' (рис. 5) не отра-

[3]) Из квантовомеханической теории реакции переноса электрона без разрыва связей, развитой в работах Л е в и ч а и Д о г о н а д з е [14], следует, что при малых перенапряжениях коэффициент переноса близок к единице.

жает истинную величину k' и отклонение будет больше, когда соединение восстанавливается при более отрицательных потенциалах.

Несмотря на указанные ограничения, уравнение (1) оказалось справедливым для большой серии ртутноорганических соединений, которым соответствует ряд СН-кислот с интервалом изменения $pK_a > 30$ ед. (см. § 2). Если предположить, что сродство анионов к протону линейно связано с их сродством не только к катиону ртути, но и к катионам других металлов, то подобные корреляции между параметрами электрохимического восстановления и pK_a должны наблюдаться для других металлоорганических соединений. Мы проанализировали данные, имеющиеся в литературе [47], [48] и нашли, что уравнение (1) справедливо для ацетилацетонатных комплексов палладия и ацидопентааммиакатов кобальта. Эти соединения восстанавливаются на ртутном капельном электроде по следующим схемам:



$$[Co(NH_3)_5X]^{n\ominus} \xrightarrow{e^-} Co(NH_3)_5^{(n-1)\ominus} + X^{\ominus}$$

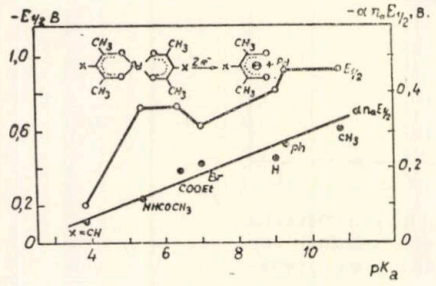


Рис. 6. — Зависимость между полярографическими параметрами восстановления ацетилацетонатных комплексов палладия и pK_a замещенных ацетилацетонов.

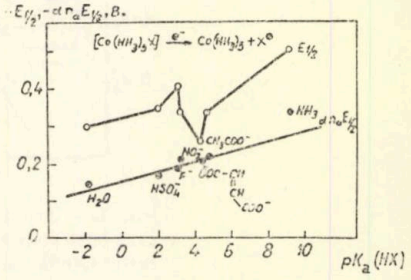


Рис. 7. — Зависимость между параметрами полярографического восстановления ацидопентааммиакатов кобальта $[Co(NH_3)_5X]^{n\ominus}$ от pK_a кислот HX.

Корреляционные графики для этих соединений представлены на рис. 6 и 7. Интересно отметить, что корреляция по уравнению (1) наблюдается для лигандов различной природы ($F^{\ominus}$, NH_3 и ряд кислородных лигандов, рис. 7).

Таким образом, при анализе влияния структуры на параметры необратимых электрохимических процессов необходимо помимо потенциала полуволны учитывать значение коэффициента переноса.

Поступила 14 VIII 1970

Академия Наук
Москва, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Shatenstein A. I., Adv. Phys. Org. Chem., 1963, **1**, p. 155.
2. Крам Д., *Основы химии карбанионов.* Изд. Мир, М., 1967.
3. Стрейтвизер Э., Хэммонс Дж., в книге *Новые проблемы физической органической химии.* Изд. Мир, М., 1969, стр. 7.
4. Salinger R. M., Dessy R. E., Tetrahedron Letters, 1963, **11**, p. 729.
5. Bell R. P., *The Proton in Chemistry.* Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1959.
6. Eigen M., Angew. Chem., Intern. Ed. Engl., 1964, **3**, p. 1.
7. Ritchie C. D., J. Am. Chem. Soc., 1969, **91**, p. 6749 и предыдущие работы этой серии.
8. McIven W. K., J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, p. 1124.
9. Steiner E. C., Gilbert J. M., J. Am. Chem. Soc., 1965, **87**, p. 383.
10. Ritchie C. D., Uschold R. E., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 1721.
11. Ritchie C. D., Uschold R. E., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 2752.
12. Ritchie G. D., Uschold R. E., J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, p. 2821.
13. Kuhn R., Fischer H., Angew. Chem., Intern. Ed. Engl., 1964, **3**, p. 137.
14. Pearson R. G., Dillon R. L., J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, p. 2439.
15. Applequist D. E., O'Brein D. F., J. Am. Chem. Soc., 1963, **85**, p. 743.
16. Streitwieser A., Perrin C., J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, p. 4958.
17. Dessy R. E., Kitching W., Chivers T., J. Am. Chem. Soc., 1966, **88**, p. 453.
18. Кашин А. Н., Диссертация, МГУ, М., 1970.
19. Бутин К. П., Белецкая И. П., Реутов О. А., Электрохимия, 1966, **2**, стр. 635.
20. Бутин К. П., Белецкая И. П., Кашин А. Н., Реутов О. А., ДАН СССР, 1967, **175**, стр. 1055.
21. Butin K. P., Beletskaya I. P., Kashin A. N., Reutov O. A., J. Organometallic Chem., 1967, **10**, p. 197.
22. Butin K. P., Beletskaya I. P., Kashin A. N., Reutov O. A., J. Organometallic Chem., 1969, **16**, p. 27.
23. Eidinoff M. L., J. Am. Chem. Soc., 1945, **67**, p. 2072.
24. Семин Г. К., Робас В. И., Станко В. И., Братцев В. А., Ж. структ. химии, 1965, **6**, стр. 305.
25. Grafstein D., Dvorak J., Inorgan. Chem., 1963, **2**, p. 1128.
26. Станко В. И., Климова А. И., ЖОХ, 1966, **36**, стр. 195.
27. Захаркин Л. И., Станко В. И., Климова А. И., Чаповский Ю. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, стр. 2236.
28. Захаркин Л. И., Станко В. И., Климова А. М., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, стр. 771.
29. Schroeder H., Heying T. L., Reiner I. R., Inorgan. Chem., 1963, **2**, p. 1092.
30. Петров Э. С., Яковлева Е. А., Исаева Г. Г., Калинин В. Н., Захаркин Л. И., Шатенштейн А. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, стр. 1697.
31. Andreades S., J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, p. 2003.
32. Streitwieser A., Holtz D., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 692.
33. Streitwieser A., Hudson J. A., Mares F., J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, p. 648.
34. Daloze D., Viehe H. J., Chiurdojlu J., Tetrahedron Letters, 1969, p. 3925.
35. Hine J., Mahone L. G., Liotta C. L., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 5911.
36. Butin K. P., Kashin A. N., Beletskaya I. P., German L. S., Polishchuk V. P., J. Organometallic Chem., (в печать).
37. Bordwell F. G., Inees R. H., J. Am. Chem. Soc., 1967, **89**, p. 3095.

36. Кирмсе В., *Химия карбенов.* Изд. Мир, М., 1966.
39. Тафт Р., в книге *Пространственные эффекты в органической химии.* ИЛ, М., 1960, гл. **13**.
40. Streitwieser A., Hudson J. A., Mares F., J. Am. Chem. Soc., 1968, **90**, p. 648.
41. Simpson R. B., J. Am. Chem. Soc., 1961, **86**, p. 4711.
42. Butin K. P., Beletskaya I. P., Belik P. N., Ryabtsev A. N., Reutov O. A., J. Organometallic Chem., 1969, **20**, p. 11.
43. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., *Кинетика электродных процессов.* Изд. МГУ, М., 1952.
44. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., в сб. *Итоги науки. Электрохимия* 1967, ВИНИТИ, М., 1969.
45. Кришталик Л. И., Усп. химии, 1965, **34**, стр. 1831.
46. Делахей П., *Новые приборы и методы в электрохимии.* ИЛ, М., 1957.
47. Губин С. П., Денисович Л. И., Рубежов А. З., ДАН СССР, 1966, **169**, стр. 103.
48. Vlček A. A., *Progress in Inorganic Chemistry.* Vol. **5**, Acad. Press, N. Y., 1963, p. 211.
49. Станко В. И., Брегадзе В. И., Климова А. И., Охлобыстин О. Ю., Кашин А. Н., Бутин К. П., Белецкая И. П., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, стр. 421.
50. Кашин А. Н., Бутин К. П., Станко В. И., Белецкая И. П., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, стр. 1917.

METODĂ POLAROGRAFICĂ DE DETERMINARE A ACIZILOR CH

(Rezumat)

Metoda polarografică permite determinarea valorilor pK_a la acizii slabi din seria alcanilor, dar cu posibilități foarte restrînse. Metoda însă poate fi extinsă cu succes la alte serii organice: barene, acizi CH substituiți cu fluor, combinații mercur-organice. Pentru fiecare din aceste clase de compuși s-au stabilit scara acidității și limitele de precizie, determinîndu-se corelațiile dintre combinațiile mercur-organice și aciditatea hidrocarburilor corespunzătoare. Pe baza datelor obținute s-au întocmit graficele de lucru.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Dependența parametrilor reducerii polarografice a compușilor R_2Hg în funcție de pK_a la acizii CH corespunzători (RH). Numerotarea punctelor corespunde numărului de ordine a combinațiilor din tabelul 1.

Fig. 2. — Dependența parametrilor reducerii polarografice a compușilor R_2Hg în funcție de pK_a la acizii CH corespunzători (RH). Numerotarea punctelor corespunde ordinei din tabelul 2.

Fig. 3. — Dependența parametrilor reducerii polarografice a compușilor R_2Hg în funcție de pK_a la acizii CH corespunzători (RH). Numerotarea punctelor corespunde combinațiilor din tabelul 4.

Fig. 4. — Dependența dintre parametrii reducerii polarografice a combinațiilor R_2Hg și logaritmii constantelor schimbului izotopic a hidrogenului în RH. Numărul punctelor corespunde ordinii din tabelul 5.

Fig. 5. — Dependența logaritmului constantei vitezelor reacției electrochimice de potențialul a două combinații deosebite.

Fig. 6. — Dependența dintre parametrii polarografici ai reducerii complecșilor acetilacetonați ai paladiului și pK_a la acetilacetone substituite.

Fig. 7. — Dependența dintre parametrii reducerii polarografice a acidopentaamoniacatului de cobalt $Co(NH_3)_5X^{n\oplus}$ în funcție de pK_a la acizii HX.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

542.952.6; 542.951.3

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DES ESTERS MÉTHYLIQUES DE L'ACIDE PROPIOLIQUE AVEC LA TRIÉTILAMINE (II)

PAR

KIM TAL-HEN
et
CRISTOFOR I. SIMIONESCU
Membre de l'Academie de la République Socialiste de Roumanie

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que l'équation cinétique de la polymérisation des esters méthyliques de l'acide propiolique (EMP) effectuée avec la triétilamine (TEA) dans une solution d'éther éthylique est de la forme:

$$(1) \qquad \frac{-\mathrm{d[EMP]}}{\mathrm{d}t} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} [\mathrm{TEA}]\ [\mathrm{EMP}]^2.$$

Dans cette Note nous allons expliquer les données obtenues dans [1] montrant que pour la polymérisation du monomère dans la solution d'éther à partir de la transformation de 5%, la courbe cinétique se modifie. Par suite de la polymérisation de l'EMP effectuée dans l'éther, on obtient tout d'abord un polymère soluble dans le milieu de réaction, ensuite le polymère commence à se précipiter. Nous essayerons en même temps d'expliquer pourquoi la courbe cinétique se modifie.

Il faut souligner que dans la solution de chloroforme, la réaction se développe pendant toute la durée de la polymérisation, dans un système homogène et que l'équation cinétique de la polymérisation dans la solution du chloroforme reste la même, donnée par (1).

Étant donné que dans la solution d'éther éthylique le processus est d'abord homogène et ensuite devient hétérogène, on peut prouver assez clairement la variation de la vitesse au cours de la réaction. Selon nos résultats [2], l'équation cinétique de la polymérisation dans une solution d'éther pour une durée de conversion de 0 ... 5% reste de la forme (1) avec des valeurs différentes pour K_0 et E.

Les valeurs K_0 et E obtenues pour la polymérisation de l'EMP avec de la TEA dans une solution d'éther (il s'agit de deux étapes de la réaction, c'est-à-dire homogène et héogène) et hètèrogéne) et dans une solution de chloroforme sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1

No.	La réaction de polymérisation	K_0	E	kcal/mol
1	La première étape de polymérisation en éther (réaction homogène)	60,347 ±	0,041	2,332 ± 0,050
2	La deuxième étape de polymérisation en éther (réaction hétérogène)	54,500 ±	0,531	2,382 ± 0,018
3	La polymérisation en chloroforme	37,188 ±	0,230	2,041 ± 0,032

Il résulte de ce tableau qu'en ce qui concerne la première étape de la polymérisation dans une solution d'éther la valeur K_0 est plus élevée que celle obtenue dans la deuxième étape — hétérogène. Selon la théorie de la vitesse absolue de la reaction K_0 est identique au nombre total des chocs entre les molécules en état liquide et solide se produisant dans une unité de temps, lorsque les molécules sont en état gazeux, à savoir:

$$K_0 \sim \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8KT}{m\pi}\right)^{1/2}, \tag{2}$$

où r_A, r_B sont les rayons effectifs de deux particules et m est la masse effective; $m = m_A m_B / m_A + m_B$. Pour que la formule (2) soit appliquable aussi bien pour l'état liquide que pour l'état solide, il faut considérer que les valeurs r_A et r_B des rayons en état gazeux sont plus élevées que celles trouvées en état liquide et que en même temps sont plus élevées en état liquide que les mêmes valeurs trouvées en état solide. En d'autres termes, si l'on modifie les rayons effectifs pour les divers états: gazeux, liquide, solide, la formule (2) peut être utilisée pour tous les types de réactions. Ainsi, dans la première étape de la polymérisation en solution d'éther, le système étant homogène (liquide), on aura $r_{\text{liquide}} + r_{\text{liquide}}$, tandis que dans la deuxième étape de la polymérisation en solution d'éther, le système étant hétérogène (solide — liquide), on aura $r_{\text{liquide}} + r_{\text{solide}}$. De ce qu'on a discuté ci-dessus il résulte qu'on peut pratiquement justifier l'inégalité $r_{\text{liquide}} + r_{\text{solide}} < r_{\text{liquide}} + r_{\text{liquide}}$ c'est-à-dire que la constante K_0 est dans la première étape de la polymérisation supérieure à celle de la deuxième étape (dans les deux étapes les énergies d'action ne se sont pas modifiées).

Sur la base des données expérimentales nous essayerons de montrer quel est le mécanisme de la polymérisation qui se déroule après une réaction du deuxième ordre alors que l'influence de la concentration du catalyseur est du premier ordre. Ici il faut tenir compte que la polymérisation des dérivés de l'acéthylène fournit des polymères avec la masse moléculaire très réduite. Il faut ajouter que l'interruption de la chaîne macromoléculaire ne commence pas à une certaine longueur, mais simultanément avec la

chaîne macromoléculaire. Le mécanisme proposé pour la polymérisation est le suivant :

$$C + M \underset{}{\overset{K}{\rightleftarrows}} (\text{complexe}) \xrightarrow[+M]{K_1} M_2^* \xrightarrow[+M]{K_2} M_3^* \rightarrow \cdots \xrightarrow[+M]{K_2} M_n^*$$

$$M_2^* \xrightarrow{+M\,|\,K_3} M_3 \qquad M_3^* \xrightarrow{+M\,|\,K_3} M_4 \qquad M_n^* \xrightarrow{+M\,|\,K_3} M_{n+1}$$

où C représente le catalyseur, M est le monomère et le terme (complexe) indique une substance instable ; K représente la constante de l'équilibre pour la formation du complexe instable, qui est très rapide. Pour cette raison on peut affirmer que pendant toute la période du processus, cette réaction élémentaire reste équilibrée. Ce complexe instable peut réagir avec une molécule de monomère pour former le centre de polymérisation M_2^*, mais il faut tenir compte que ce complexe ne réagit que dans une seule direction, c'est-à-dire dans la formation de M_2^* ; celui-ci peut permettre soit à obtenir un centre actif M_3^*, soit à interrompre la chaîne en formant M_3.

Par opposition aux autres mécanismes, la réaction de polymérisation proposée met en évidence le développement et l'interruption simultanée de la chaîne. Cette constatation nous a été permise grâce au fait que dans la polymérisation des dérivés d'acéthylène résultent des composés avec un poids moléculaire très réduit.

Il faut d'abord considérer les constantes de vitesse de croissance et d'interruption de la chaîne, K_2 respectivement K_3, indépendamment du degré de polymérisation reduit. Cela confirme bien la distribution du degré de polymérisation des dérivés d'acéthylène.

D'autre part on a établi l'équation cinétique théorique, en partant des réactions élémentaires ci-dessous.

La première réaction $C + M \rightleftarrows$ (complexe) est très rapide. C'est pourquoi la concentration du complexe demeure la même pendant toute la durée de la réaction :

$$[(\text{complexe})] = K\,[M]\,[C]. \tag{3}$$

La vitesse de formation du centre de réaction est :

$$\frac{d[M_2^*]}{dt} = K_1[M]\,[(\text{complexe})] - (K_2 + K_3)[M]\,[M_2^*]. \tag{4}$$

En adoptant la condition d'état stationnaire, on aura :

$$[M^*] = \frac{K K_1 [C]\,[M]}{K_2 + K_3}. \tag{5}$$

On peut procéder de la même manière pour M_3 :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = K_2[M_2^*]\,[M] - (K_2 + K_3)\,[M]\,[M_3^*]. \tag{6}$$

Si l'on utilise ici la même condition d'état stationnaire, il en résulte :

$$[M_3^*] = \frac{K K_1 K_2\,[C]\,[M]}{(K_2+K_3)^2}. \tag{7}$$

Par une méthode d'itération on peut aboutir à l'expression de M_n :

$$[M_n^*] = \frac{K K_1 K_2^{n-2}[C]\,[M]}{(K_2+K_3)^{n-2}}. \tag{8}$$

Si la réaction de polymérisation découle jusqu'à $[M_n]$, la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = (K_2 + K_3)\,[M]\,[M_n^*]\,, \tag{9}$$

c'est-à-dire :

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = \frac{K K_1 K_2^{n-2}\,[C]\,[M]^2}{(K_2+K_3)^{n-2}}. \tag{10}$$

Les centres actifs M_2^*, M_3^*,..., M_n^* ont des concentrations différentes. Cet aspect ressort de la supposition que le développement et l'interruption du macro-radicale se produisent simultanément dès le début de la formation de la chaîne. La vitesse globale de croissance et de rupture de la chaîne est exprimée par la consommation du monomère par la relation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\dfrac{K K_1 K_2^{n-2}}{(K_2+K_3)^{n-2}}}{n-2}\,[C]\,[M]^2. \tag{11}$$

La constante $\dfrac{K K_1 K_2^{n-2}/(K_2 + K_3)^{n-2}}{n-2}$ a une valeur moyenne.

L'équation cinétique (11) correspond à l'équation expérimentale dont la constante de vitesse K_{exp} est donnée par :

$$K_{exp} = \frac{\dfrac{K K_1 K_2^{n-2}}{(K_2 + K_3)^{n-2}}}{n-2}. \tag{12}$$

De notre étude il résulte que le centre de polymérisation peut se developper d'avantage ou être rendu inactif en présence du monomère. Celui-ci peut être lié „tête-tête" on „tête-queue" avec le centre de polymérisation,

déterminant une activité variée du centre. Cet aspect est encore plus évident dans les monomères d'acéthylène qui ont des produits de substitution avec des liens doublement-conjuguées. On l'explique compte tenu que l'électron qui représente le centre de polymérisation peut ou non participer à la jonction du produit de substitution qui rend actif ou non le centre de polymérisation. D'autre part, chaque centre actif a des états énergétiques différents dans la polymérisation des dérivés d'acéthylène. Ici la chaîne étant macromoléculaire non saturée, l'électron du centre de polymérisation peut entrer ou non en jonction avec l'électron de la chaîne macromoléculaire. L'interaction des électrons dépend de la manière d'union du monomère.

En conclusion on peut dire que M_n représente le centre de polymérisation inactif.

Comme on le voit, le caractère spécifique du polymère à doubles liens conjuguées est dû au centre de polymérisation inactivé.

Reçue le 11 XII 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Macromolecules
naturelles et synthétiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Simionescu Cr., Kim Tal-Hen, Revue Roumaine de Chimie, (sous presse).
2. Kim Tal-Hen, Thèse de doctorat, Université „Al. I. Cuza", Jassy, 1969.

STUDIUL POLIMERIZĂRII ESTERILOR METILICI AI ACIDULUI PROPIOLIC CU TRIETILAMINA (II)

(Rezumat)

Se încearcă o explicaţie a datelor experimentale care au arătat că în cazul polimerizării EMP în mediu de eter, curba cinetică se modifică începînd de la conversii de 5%. Se stabilesc două etape (omogenă şi eterogenă) în procesul polimerizării; ele corespund aceleaşi ecuaţii cinetice, deosebindu-se doar prin valorile lui K_0 şi E.

Pe baza datelor experimentale se propune mecanismul după care se desfăşoară polimerizarea EMP în prezenţa TEA.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C.Z. 536.27

CERCETĂRI PRIVITOARE LA INFLUENŢA TURBIONĂRII ASUPRA SCHIMBULUI DE CĂLDURĂ ÎNTRE MEDII ETEROGENE GAZ—SOLID ŞI PEREŢI

DE

I. CURIEVICI, DAVID PERETZ, CRISTINA CAPATU
şi AUREL ANDREESCU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 2—4 iulie 1970

1. Introducere

Utilizarea sistemelor eterogene gaz—solid ca agent de schimb de căldură a constituit obiectul a numeroase cercetări în ultimul deceniu. Încă de la prima lucrare publicată — cea a lui L. F a r b a r [1] din 1957 — au apărut cu claritate avantajele acestui nou agent posibil de schimb de căldură, dintre care cel mai important îl constituie creşterea considerabilă a coeficientului de schimb de căldură în raport cu gazul pur, la aceeaşi viteză volumetrică. O trecere în revistă a principalelor studii şi rezultate obţinute în acest domeniu se găseşte în [2] ... [4].

În lucrarea de faţă s-a urmărit intensificarea şi mai accentuată a schimbului de căldură între medii eterogene gaz—solid şi pereţi prin răsucirea prealabilă a curentului de suspensie cu ajutorul unui vortex.

Aşa cum se poate urmări în amănunt în lucrarea de sinteză a lui A. E. B e r g l e s [2] folosirea promotorilor de turbulenţă de diferite tipuri constituie astăzi una din cele mai studiate şi mai eficiente tehnici de intensificare a schimbului de căldură. Numeroasele cercetări efectuate în această direcţie se referă practic numai la medii monofazice, cu excepţia lucrării [5] în care se folosesc promotori de turbulenţă la curgerea suspensiilor gaz—solid.

Pentru cercetarea noastră sînt totuşi de reţinut următoarele concluzii ale studiilor de pînă acum referitoare la eficienţa promotorilor de turbulenţă în cazul schimbului de căldură cu medii monofazice [6] ... [8]:

a) Introducerea promotorilor de turbulenţă, de regulă panglici răsucite plasate pe toată lungimea tubului schimbător de căldură, are drept efect mărirea de pînă la patru ori a coeficientului de schimb de căldură în raport cu curgerea pur axială, la aceleaşi valori D şi L şi la aceeaşi putere de pompare P pe unitatea de viteză de transfer de căldură.

b) La un vortex de geometrie dată şi la o amplasare dată a acestuia

$$\left(\frac{\alpha_{gv}}{\alpha_g}\right)_{P,D,L} = f(\mathcal{R}e_g \text{ , geometria vortexului}).$$

c) Deşi mecanismul intensificării schimbului de căldură nu a putut fi încă descris analitic cu destulă precizie, este de presupus că intensificarea se datoreşte unei forţe centrifugale care induce o mişcare radială spre perete a fluidului mai rece şi o mişcare radială inversă a fluidului mai cald.

Ideea folosirii unui promotor de turbulenţă şi în cazul schimbului de căldură între pereţi şi mediile bifazice gaz—solid pleacă de la observaţia făcută la curgerile bifazice de acest tip şi anume că fluxul de particule se concentrează în partea centrală a secţiunii de curgere. Prin folosirea unui vortex particulele sînt proiectate dominant pe suprafaţa de schimb de căldură.

În domeniul turbionării amestecurilor bifazice gaz—solid singura lucrare ce ne este cunoscută aparţine lui Schluderberg, Whitelaw şi Carlson [5], care, folosind în calitate de agent transportor azot, heliu, tetraflorură de carbon şi bioxid de carbon, iar ca fază dispersată particule de grafit cu dimensiunea de 1 ... 5 μ, au cercetat eficienţa unei panglici spiralate extinsă pe toată lungimea secţiunii de măsură. Rezultatele lor pledează în favoarea eficienţei economice a promotorului de turbulenţă folosit.

În lucrarea noastră s-a folosit un promotor de turbulenţă scurt, montat la $5D_i$ înainte de intrarea suspensiei în secţiunea de măsură. Atît vortexul cît şi dispunerea sa sînt similare cu vortexul şi modul de dispunere folosit de L. Farbar [9] într-o cercetare consacrată eficienţei turbionării asupra coeficientului local de schimb de căldură, agentul de schimb de căldură fiind aerul pur.

2. Instalaţia şi metodica experimentală

Schema instalaţiei experimentale este prezentată în fig. 1.

Instalaţia construită este de tip Farbar [1] cu unele modificări derivate din condiţiile de dotare sau din intenţia de a o îmbunătăţi.

Aerul de alimentare este aspirat din spaţiul de lucru de către o pompă de vid şi măsurat cu un ajutaj tip Venturi *5*. Reglarea debitelor de gaz se realizează cu robinetul *15*, montat în aval.

Din recipientul *1*, aşezat pe cîntarul *4*, solidele sînt introduse în circuit prin cădere liberă, reglarea debitului fiind asigurată de robinetul sertar de tip special *2*, care realizează debite constante de praf pe un interval larg de modificare a raportului de amestec. Debitul de solid s-a măsurat în timpul funcţionării instalaţiei prin diferenţa între două indicaţii succesive ale cîntarului într-un timp determinat.

Cele două faze—solidă şi gazoasă—sînt amestecate în teul de amestecare *3*. Amestecul bifazic circulă în direcţie ascendentă prin ţeava schimbătorului *9*, după care este răcit în răcitorul tubular în două trepte cu manta de apă *10* şi apoi separat în camera de separare *11*. De aici gazul

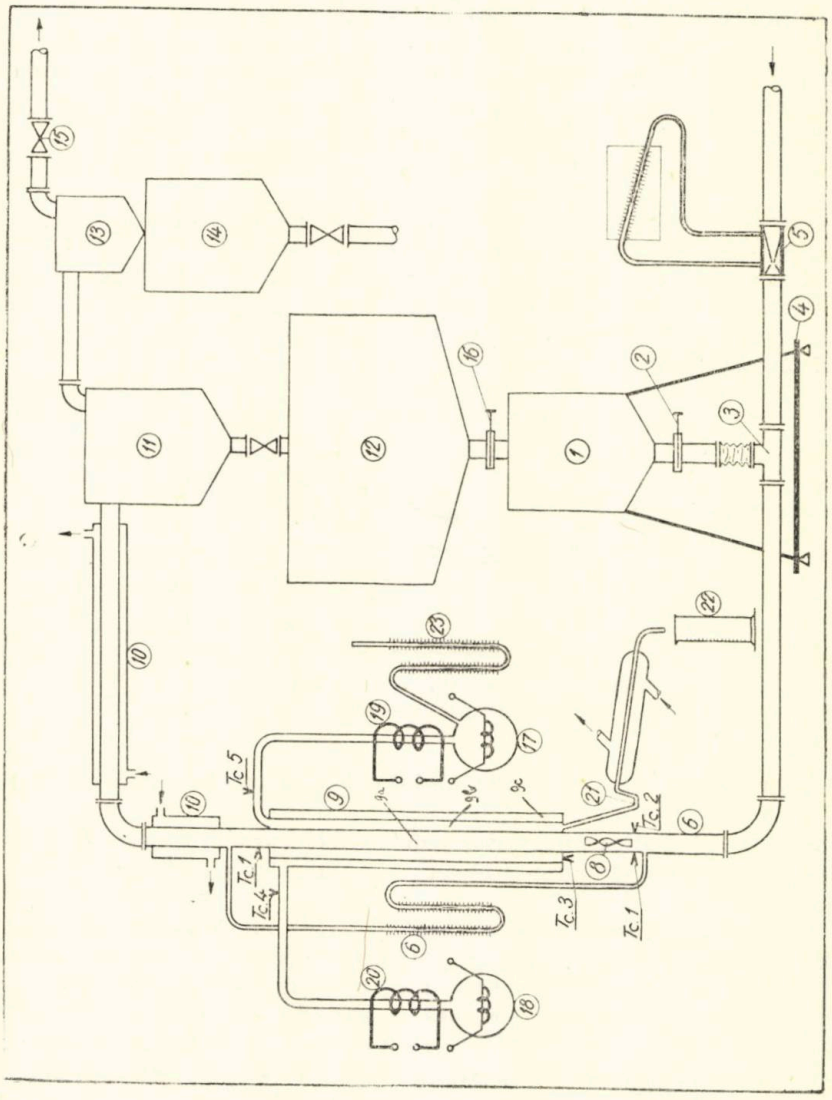


Fig. 1. — Schema instalației experimentale.

purificat, în proporție de circa 90%, trece în conducta de aspirație, iar solidele se acumulează în recipientul intermediar *12* în scopul recirculării.

După camera de separare, în care este reținută cantitatea cea mai mare de particule, are loc o purificare suplimentară a gazului într-un sistem compus din multiciclonul *13* și vasul de colectare *14*.

Pentru ca pulberea de material să nu-și modifice compoziția granulometrică, după fiecare trecere prin instalație, solidele colectate în vasul *14* sînt readuse în recipientul intermediar *12* și omogenizate în toată masa de particule.

Alimentarea rezervorului *1* cu solide are loc înainte de fiecare determinare, prin deschiderea robinetului *16*.

Capacitatea rezervorului *1* asigură intrarea în regim a instalației și efectuarea unei experiențe fără o nouă alimentare.

Stabilizarea curgerii suspensiei se realizează pe porțiunea *6* de circa 50 de diametri ai țevii, înainte de intrarea în secțiunea de măsură.

La distanța de 100 mm în amonte de schimbătorul de căldură este montat dispozitivul de turbionare 8 (fig. 2).

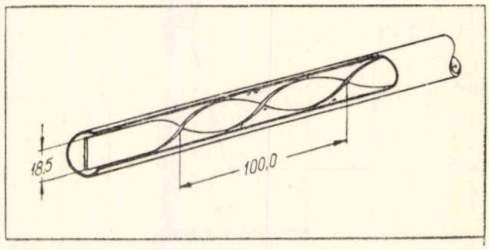


Fig. 2. — Dispozitiv de turbionare tip panglică răsucită.

Acesta constă dintr-o bandă metalică spiralată fixată într-un tub de metal.

Dispozitivul utilizat prezintă următoarele caracteristici: a) diametrul elicei — 18,5 mm, b) lungimea elicei — 85 mm, c) pasul elicei — 100 mm, d) unghiul de rotire — 30°.

Manometrul diferențial *6*, racordat la cele două capete ale schimbătorului de căldură (cuprinzînd și porțiunea prevăzută cu promotorul de turbulență), măsoară căderea de presiune pe lungimea secțiunii de măsură.

Sistemul de transfer de căldură constă din schimbătorul de căldură *9* compus din tubul central *9a* (D_i = 18,5 mm, D_e = 21,5 mm, L = 985 mm) prin care circulă suspensia, mantaua de încălzire *9b* prin care circulă vapori de apă și mantaua de izolare *9c* prin care circulă vapori cu aceleași caracteristici calitative ca și cei din mantaua *9b*. În mantaua *9b* vaporii se condensează la presiune constantă, egală cu presiunea atmosferică. Cele două mantale, *9b* și *9c*, sînt alimentate separat cu vapori de încălzire furnizați

de generatoarele de vapori *17* și *18* și ușor supraîncălziți (1 ... 2 °C) în supraîncălzitoarele *19* și *20*. Condensul din mantaua *9c* se elimină iar condensul din mantaua *9b* este colectat în vasul *22* după ce trece prin închiderea hidraulică *21*.

Presiunea și temperatura vaporilor se măsoară cu manometrul cu lichid *23*, respectiv termocuplele Tc_4 și Tc_5.

Termocuplul Tc_3, montat la capătul inferior al schimbătorului în mantaua *9b*, măsoară temperatura condensului rezultat. Temperaturile de intrare și ieșire ale mediului fluid sînt indicate de termocuplurile Tc_2 și Tc_1.

În experiențele de bază s-au folosit, ca material solid, particule de catalizator de silico-aluminat uzat în procesul de cracare catalitică a petrolului procurat de la o rafinărie de petrol. Căldura specifică a solidului (0,195 kcal/kg °C) a fost determinată pe cale calorimetrică iar compoziția granulometrică prin sitare.

Din analiza de sitare a rezultat compoziția granulometrică indicată în tabelul 1.

Tabelul 1

Mărimea particulei μ	Greutatea %
0... 60	10,63
60...100	75,94
100...200	12,65
200...300	0,78

În tot cursul determinărilor materialul solid s-a menținut la o umiditate constantă de 2%.

Pentru efectuarea bilanțului termic al instalației s-au determinat în prealabil pierderile de căldură în exterior. Acestea sînt de circa 5 kcal/h. În continuare s-a efectuat calibrarea instalației pe domeniul vitezelor corespunzătoare numerelor Reynolds al gazului cuprinse în intervalul 10 ... 5.10^4.

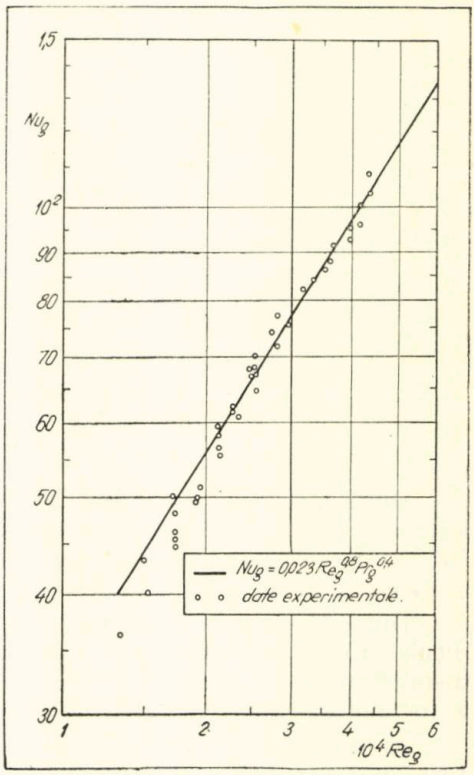


Fig. 3. — Variația $\mathcal{N}u_g$ în funcție de $\mathcal{R}e_g$.

Experiențele de calibrare s-au realizat cu aer pur fără dispozitiv de turbionare.

Rezultatele experimentale sînt reprezentate în coordonate dublulogaritmice (fig. 3), în comparație cu valorile calculate pe baza relațiilor criteriale uzuale.

În același scop, de verificare, s-a determinat coeficientul mediu de trecere a căldurii de la pereți la suspensie, la $\mathcal{R}e_g$ = 17 170, 21 120, 25 200, funcție de diverse concentrații în solide situate în domeniul η =0...10 kg solid/kg gaz.

Ca exemplu, în fig. 4 se reprezintă valorile experimentale ale lui α_s obținute la circularea suspensiilor de diverse concentrații pentru $\mathcal{R}e_g$ = = 25 200, comparativ cu relațiile de calcul propuse de alți autori [3].

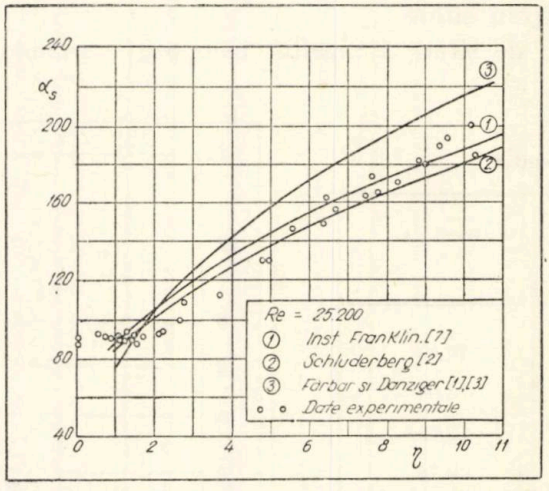


Fig. 4. — Variația coeficientului de trecere a căldurii α_s în funcție de concentrația în solide η; comparație cu datele altor autori.

Din fig. 4 rezultă că coeficientul de trecere a căldurii în cazul suspensiilor, α_s, are valori experimentale apropiate de cele ale lui Schluderberg [3] și de cele ale Institutului Franklin [3], urmărind în general alura curbelor date de relațiile criteriale propuse de acești autori.

După efectuarea determinărilor de calibrare a instalației, atît în condițiile curgerii gazului pur cît și a suspensiei, s-a trecut la montarea dispozitivului de turbionare, fără a se mai proceda la o altă modificare a sistemului experimental.

În primul ciclu de experiențe s-a studiat influența dispozitivului de turbionare asupra coeficientului mediu de trecere a căldurii de la pereți la gaz pur în domeniul $\mathcal{R}e_g = 10 \ldots 5.10^4$.

Seriile de experiențe cu vortex, utilizînd amestecuri bifazice gaz—solid, au urmărit influența concentrației solidului asupra coeficientului mediu de trecere a căldurii pentru trei valori diferite ale lui $\mathcal{R}e_g$ (aceleași ca și în cazul absenței dispozitivului de turbionare).

Concomitent cu aceste măsurători s-au înregistrat și căderile de presiune la capetele schimbătorului de căldură.

3. Modul de calcul al coeficientului mediu de trecere a căldurii

Căldura transferată la fluid a fost calculată direct prin măsurarea debitului de condens, colectat la fiecare determinare, după ce s-au făcut corecțiile privind pierderile de căldură în exterior.

În experiențele cu gaz pur, creșterea temperaturii fluidului pe lungimea schimbătorului de căldură a putut fi măsurată corect cu termocuplul diferențial montat la capetele tubului, verificarea exactității indicațiilor făcîndu-se prin bilanț termic. Ținînd seama de dificultățile care intervin la măsurarea temperaturii în mediul bifazic, în care eventual temperatura unei faze diferă de temperatura celeilalte, s-a utilizat o ecuație de bilanț termic care permite calculul temperaturii suspensiei la ieșirea din schimbător, în ipoteza că ambele faze au aceeași temperatură și că la intrare suspensia se găsește în echilibru termodinamic.

Temperatura suspensiei la ieșire s-a calculat cu relația:

$$t_{2s} = t_{1s} + \frac{Q - W}{G_g c_g + G_m c_m}. \tag{1}$$

Coeficientul mediu de trecere a căldurii de la pereți la suspensie a fost calculat din coeficientul total de trecere a căldurii, pe baza diferenței medii logaritmice de temperatură.

Rezistența termică a peliculei de condens cît și a peretelui tubului au fost înglobate într-o valoare constantă, aceeași pe tot intervalul cercetat.

Proprietățile fizice ale gazului s-au considerat la temperatura medie.

4. Analiza rezultatelor experimentale

Rezultatele experimentale obținute în domeniul investigat sînt prezentate grafic în fig. 5...10.

Influența exercitată de dispozitivul de turbionare asupra schimbului de căldură de la perete la aer pur a fost cercetată în intervalul de viteză corespunzătoare lui $\mathcal{R}e_g = 10 \ldots 5.10^4$.

Fig. 5 redă variația lui $\mathcal{N}u$ mediu al gazului turbionat în funcție de $\mathcal{R}e_g$. Se observă din acest grafic o creștere cvasiliniară a intensității trecerii căldurii în funcție de viteza gazului pe întreg domeniul considerat.

Se remarcă faptul că efectul vortexului la gaz pur devine sensibil abia la o anumită valoare a lui $\mathcal{R}e_g$ (în jurul valorii $1{,}2.10^4$, în condiţiile noastre de lucru). Eficienţa promotorului de turbulenţă variază în funcţie de $\mathcal{R}e_g$, aşa cum se constată din fig. 6, care reprezintă corelaţia

$$\frac{\mathcal{N}u_{gv}}{\mathcal{N}u_g} = f(\mathcal{R}e_g).$$

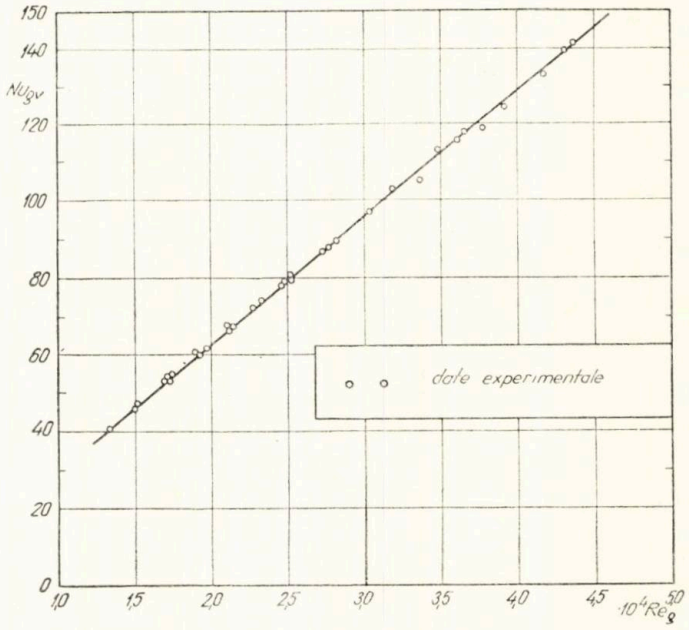


Fig. 5. — Variaţia $\mathcal{N}u_{gv}$ în funcţie de $\mathcal{R}e_g$.

Datele experimentale obţinute sînt corelate satisfăcător de relaţia:

$$\frac{\mathcal{N}u_{gv}}{\mathcal{N}u_g} = 0{,}0955\,\mathcal{R}e_g^{0{,}25}, \tag{2}$$

valabilă pentru $10^4 < \mathcal{R}e_g < 5.10^4$ şi vortexul folosit. Relaţia de calcul verifică datele experimentale cu o eroare maximă de $\pm 2\%$.

Precizăm că în lucrările efectuate de diferiţi autori [2] cu panglică răsucită continuă de-a lungul tubului s-a constatat o scădere a raportului $\mathcal{N}u_{gv}/\mathcal{N}u_g$ cu creşterea lui $\mathcal{R}e_g$, sau o valoare a acestui raport independentă de $\mathcal{R}e_g$, funcţie de caracteristicile promotorului folosit. În cazul nostru vortexul fiind scurt şi plasat la intrare, este de presupus că efectul centrifugal creşte continuu cu $\mathcal{R}e_g$ şi se manifestă pe o lungime din ce în ce

mai mare a tubului. În cazul panglicilor continui, lungimea de manifestare a efectului centrifugal este constantă, iar ponderea acestui efect scade cu creșterea turbulenței normale a gazului.

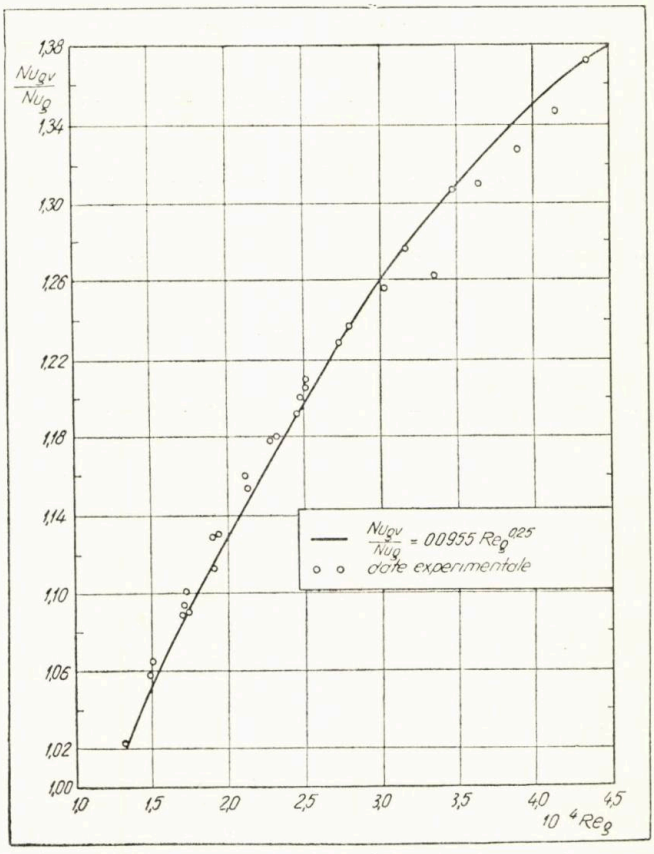


Fig. 6. — Variația raportului $\mathcal{N}u_{gv}/\mathcal{N}u_g$ în funcție de $\mathcal{R}e_g$.

În fig. 7 sînt reprezentate în paralel curbele experimentale referitoare la coeficientul mediu de trecere a căldurii de la perete la suspensie, cu și fără vortex, în funcție de încărcarea cu solide (η), pentru $\mathcal{R}e_g = 25\,200$.

Ca și în cazul schimbului de căldură între perete și suspensia neturbionată, alura curbei $\alpha_{sv} = f(\eta)$ are o tendință de aplatizare în domeniul încărcărilor mari, cu viteza de creștere mai accentuată în cazul suspensiei turbionate. Experiențele de sondaj efectuate la încărcări $\eta \gg 10$ confirmă această tendință.

Eficiența vortexului folosit în prezenta lucrare este exemplificată prin variația raportului α_{sv}/α_s în funcție de încărcarea cu solide (η), la $\mathcal{R}e_g = 17\,170$ (fig. 8).

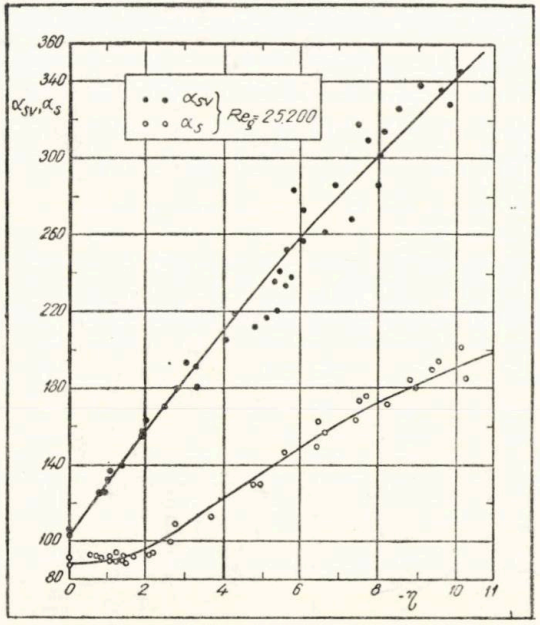


Fig. 7. — Variația coeficienților medii de transfer de căldură ai suspensiei (α_s și α_{sv}) în funcție de concentrația în solide (η) la $\mathcal{R}e_g = 25\,200$.

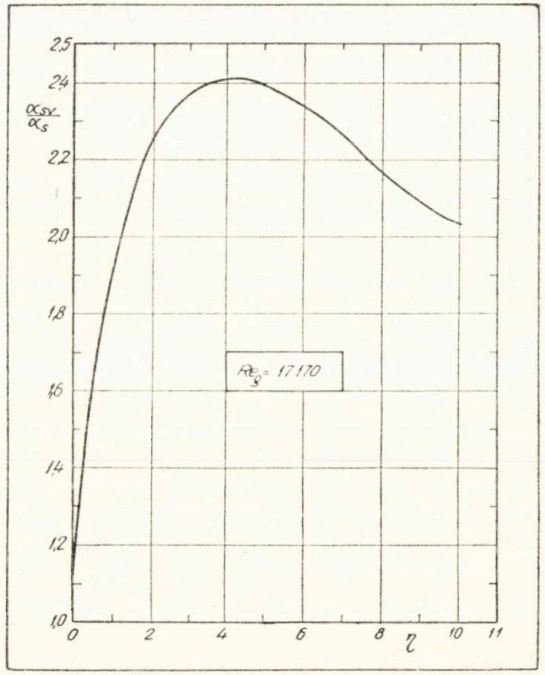


Fig. 8. — Variația raportului α_{sv}/α_s în funcție de η la $\mathcal{R}e_g = 17\,170$.

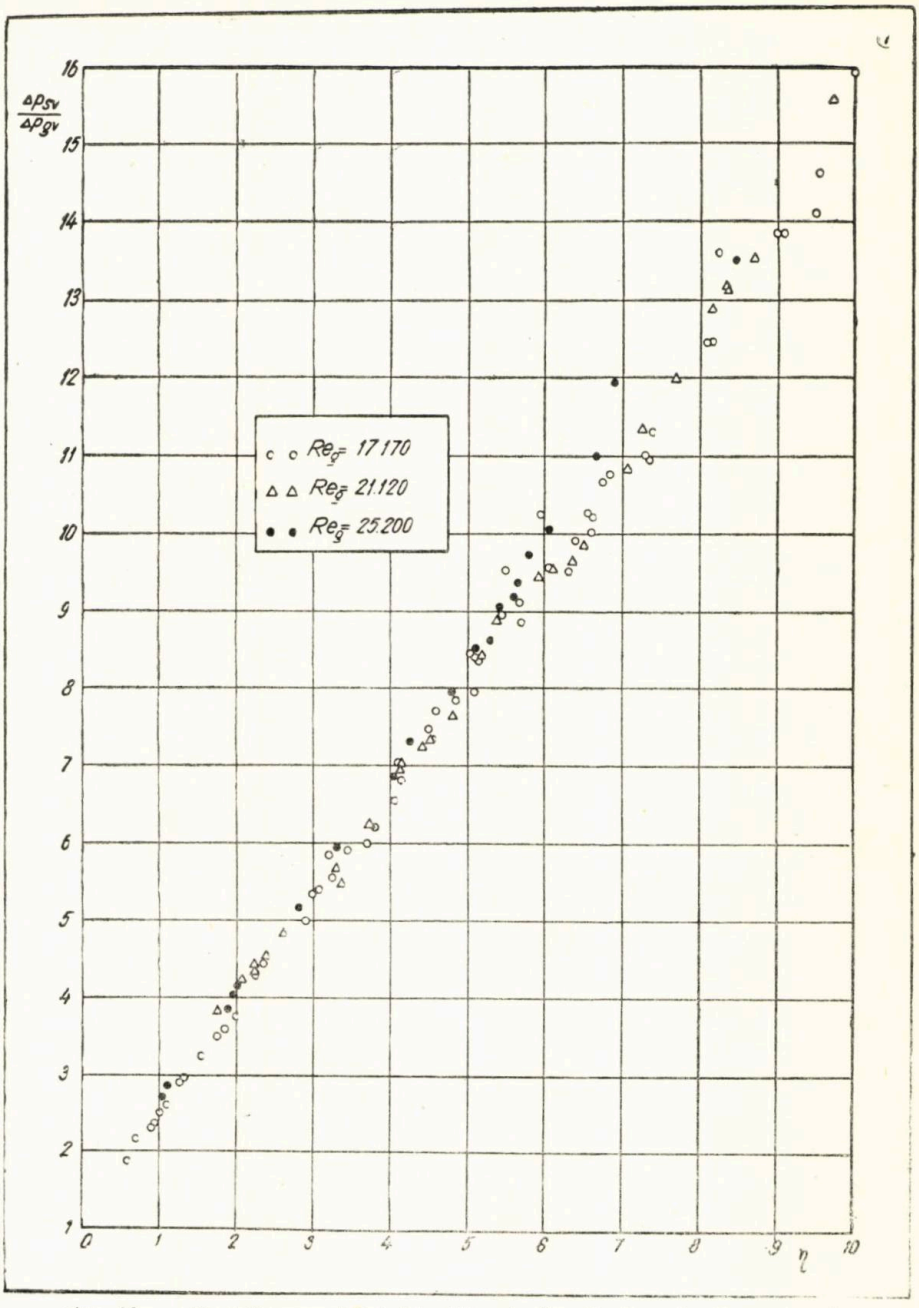


Fig. 10. — Variația raportului $\Delta p_{sv}/\Delta p_{gv}$ în funcție de η la $\mathcal{R}e_g$ = const.

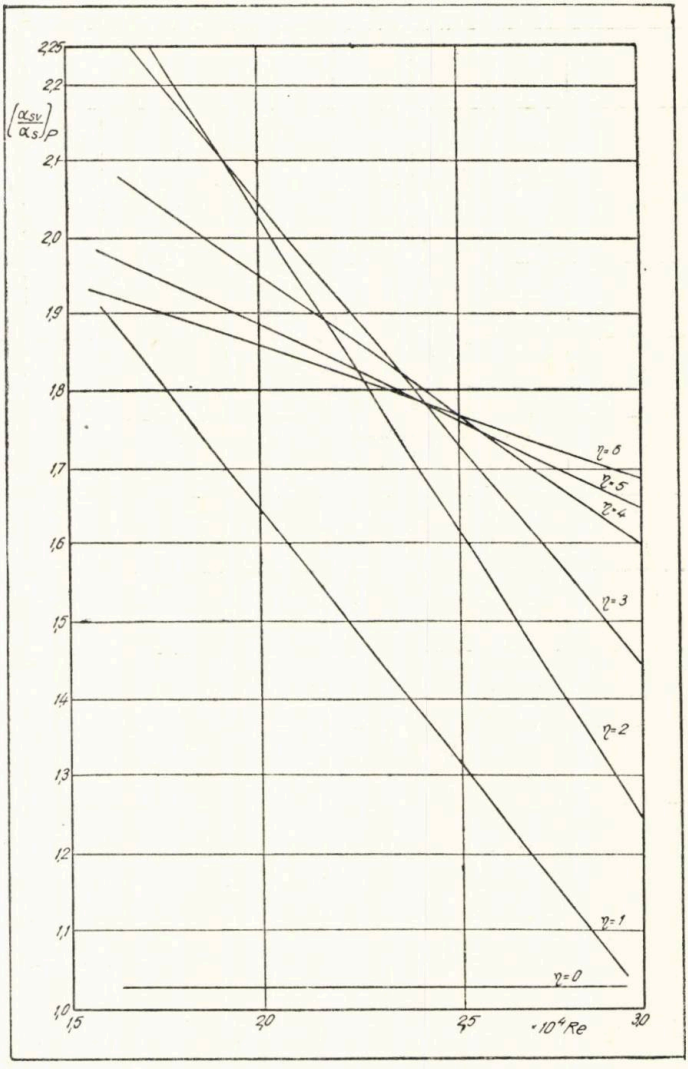


Fig. 11. — Variația raportului $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ în funcție de $\mathcal{R}e_g$, la η=const.

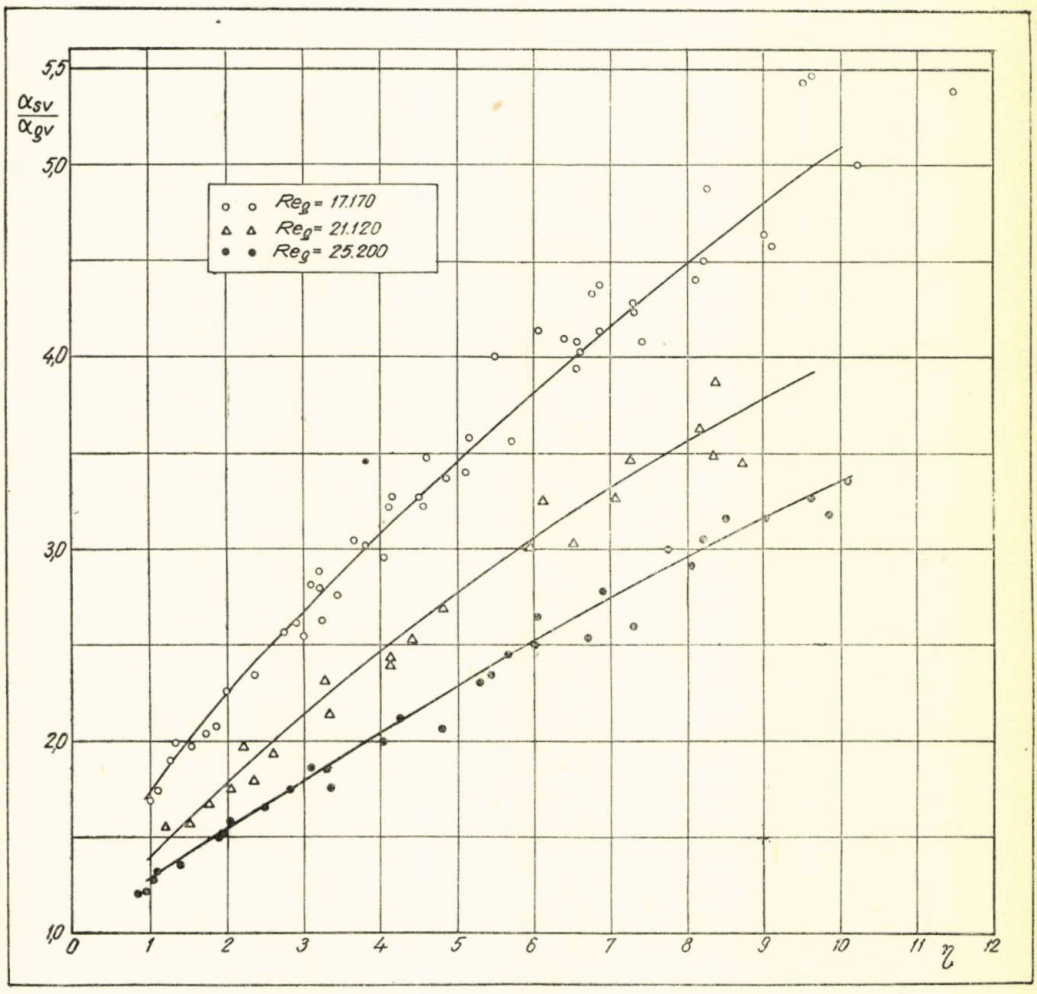


Fig. 9. — Variaţia raportului α_{sv}/α_{gv} în funcţie de η la $\mathcal{R}e_g$ = const.

În cazul arătat în figură se constată că funcția prezintă un maxim în jurul valorii încărcării cu solide $\eta = 4$ kg solid/kg aer, după care descreşte. Acest maxim există la toate valorile $\mathcal{R}e_g$ cercetate dar $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_{max}$ descreşte odată cu creşterea lui $\mathcal{R}e_g$ pînă la 1,91 pentru $\mathcal{R}e_g = 21\,120$, respectiv 1,7 pentru $\mathcal{R}e_g = 25\,200$, încărcarea la care se atinge maximul depinzînd de $\mathcal{R}e_g$.

Aşa cum se observă din fig. 9 valoarea raportului α_{sv}/α_{gv} în funcție de η descreşte cu creşterea lui $\mathcal{R}e_g$.

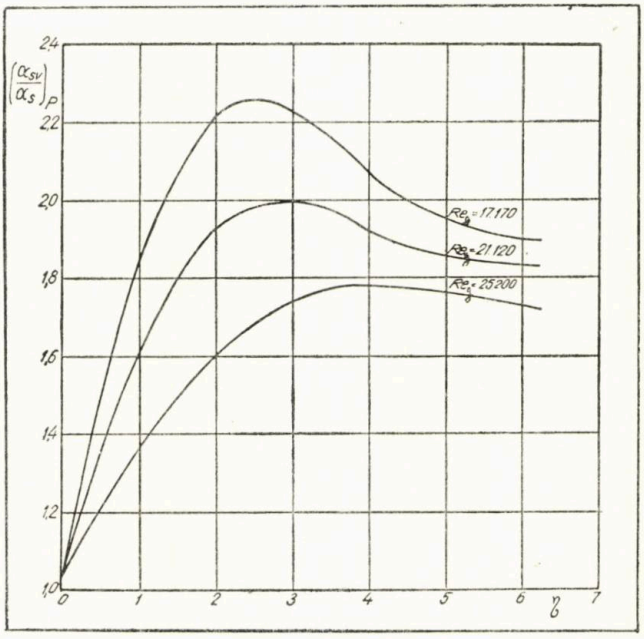


Fig. 12. — Variația raportului $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ în funcție de η la $\mathcal{R}e_g = \text{const.}$

În baza datelor privind eficiența sistemului de turbionare utilizat a fost elaborată o relație de calcul în care raportul α_{sv}/α_{gv} este prezentat ca o funcție de $\mathcal{R}e_g$, de încărcarea cu solide η şi de raportul căldurilor specifice δ:

$$\frac{\alpha_{sv}}{\alpha_{gv}} = 41\,930\,\mathcal{R}e_g^{-1,076}(1 + \delta\eta)^{0,662}. \tag{3}$$

Relația propusă, reprezentată de curbele din fig. 9, este valabilă pentru încărcări $\eta = 1...10$, în domeniul de valori cercetat ale lui $\mathcal{R}e_g$, cu o abatere maximă de $\pm 10\%$.

Simultan cu măsurătorile termice s-au efectuat și măsurători de cădere de presiune pe schimbător, rezultatele obținute indicînd o independență relativă a raportului $\Delta p_{sv}/\Delta p_{gv}$ de $\mathcal{R}e_g$ și o variație liniară a acestuia în raport cu η, aspect de altfel sesizat și în literatură [4] pentru sistemele bifazice neturbionate (fig. 10).

Pe baza valorilor Δp_{sv} și Δp_s s-au calculat puterile de pompare la valorile $\mathcal{R}e_g$ investigate și la aceeași încărcare în cazul suspensiilor. S-au construit apoi graficele α_{sv}/α_s la aceeași putere de pompare, în funcție de $\mathcal{R}e_g$ și η = const., inclusiv $\eta = 0$ (fig. 11). Din această figură se constată că raportul coeficienților de schimb de căldură, la putere egală de pompare, scade liniar cu creșterea lui $\mathcal{R}e_g$, pentru aceeași încărcare η.

În același timp, la $\mathcal{R}e_g$ = const. raportul $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ în funcție de η trece printr-un maxim.

Cu creșterea lui $\mathcal{R}e_g$ valoarea maximului scade și se deplasează în același timp spre încărcări mai mari (fig. 12).

5. Concluzii

1. S-a studiat pe o instalație de laborator tip Farbar influența exercitată de turbionarea prealabilă a unei suspensii de particule solide în aer asupra coeficientului mediu de schimb de căldură.

2. Ca dispozitiv de turbionare s-a folosit o spirală scurtă tip panglică răsucită cu caracteristicile date în fig. 2, plasată la o distanță de 5 diametri înainte de intrarea suspensiei în secțiunea de măsură.

3. Raportul $\mathcal{N}u_{gv}/\mathcal{N}u_g$ ca funcție de $\mathcal{R}e_g$ este dat de relația (2), valabilă pentru domeniul $\mathcal{R}e_g = 10^4 \ldots 5.10^4$.

4. Datele referitoare la suspensii arată o creștere a coeficientului mediu de schimb de căldură față de curgerea suspensiei fără turbionare prealabilă.

În condițiile de lucru din prezenta lucrare, valoarea maximă a raportului α_{sv}/α_s este egală cu 2,42, pentru $\mathcal{R}e_g$ = 17 170, corespunzător lui $\eta = 4$.

5. Raportul α_{sv}/α_{gv} ca funcție de parametrii dominanți ($\mathcal{R}e_g$, η și δ) este dat de relația (3), valabilă pentru $\mathcal{R}e_g$=17 170...25 200 și η=1...10.

6. Raportul $\Delta p_{sv}/\Delta p_{gv}$ variază liniar cu încărcarea și este practic independent de $\mathcal{R}e_g$.

7. Raportul $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ scade liniar cu creșterea lui $\mathcal{R}e_g$ la η = const.

8. Raportul $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P = f(\eta)$ la $\mathcal{R}e_g$ = const. trece printr-un maxim a cărui valoare scade cu creșterea lui $\mathcal{R}e_g$ și se deplasează în același timp către încărcări mai mari.

Notații

c — căldura specifică, [kcal/kg°C],
D — diametrul tubului, [mm],
G — debitul, [kg/h],

L — lungimea tubului, [mm],
$\mathcal{N}u$ — numărul Nusselt, [adimensional],
P — puterea de pompare,
$\mathcal{R}e$ — numărul Reynolds, [adimensional],
Q — căldura transferată, [kcal/h],
Δp — diferența de presiune, [mm col. apă],
t — temperatura, [°C],
W — căldura pierdută, [kcal/h],

α — coeficientul mediu de trecere a căldurii, [kcal/m² h °C],
$\delta = c_m/c_g$ — raportul căldurilor specifice, [adimensional],
η — raportul de încărcare cu solide (kg solid/kg gaz), [adimensional].

Indici

g — gaz,
s — suspensie,
m — material solid,
v — dispozitiv pe turbionare (vortex),
i — interior,
e — exterior,
1 — condiții la intrare,
2 — condiții la ieșire.

Academia Republicii Socialiste România,
Filiala Iași,
Centrul de cercetări tehnice și fizice,
Sectorul de transfer de căldură și masă

BIBLIOGRAFIE

1. Farbar L., Morley M. W., Ind. Eng. Chem., 1957, **49**, p. 1143.
2. Grigull U., Hahne E., (ed.), *Progress in Heat and Mass Transfer.* Vol. **I**, Institut für Technische Thermodynamik, Technische Hochschule, München, 1969.
3. Pfeffer R., Rossetti S., Seymour L., *Analysis and Correlation of Heat Transfer and Friction Factor. Date for Dilute Gas—Solid Suspensions.* Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1966.
4. Reising G. F. S., *Dust Suspension — A Novel Heat Transfer Medium.* Chem. Process Eng., Aug. 1965.
5. Schluderberg D., Whitelaw R., Carlson R., *Gaseous Suspensions — a New Reactor Coolant.* Nucleonics, 1961, *8*.
6. Kreith F., Margolis D., *Heat Transfer and Friction in Turbulent Vortex Flow.* Appl. Sci. Res., 1959, Sect. A, **8**.
7. Smithberg E., Landis F., *Friction and Forced Convection Heat Transfer Characteristics in Tubes with Twisted Tape Swirl Generators.* J. of Heat Transfer, Febr., 1964.
8. Мигай В. К., *Трение и теплообмен в закрученном потоке внутри трубы.* ИАН СССР, Энерг. и трансп., 1966, *5*.
9. Farbar L., Conference on Dust Cooling, University of London, 21—22 December, 1964.

INVESTIGATIONS WITH REGARD TO THE INFLUENCE OF THE VORTEX FLOW ON THE HEAT TRANSFER BETWEEN HETEROGENEOUS GAZ—SOLIDS MEDIA AND WALLS

(Summary)

In the present work the influence of swirling the flowing gas—solids suspension on the mean coefficient of heat transfer was studied on a Farbar type installation.

The turbulence promoter used was a short twisted tape with the characteristics given in Fig. 2, placed at a distance of 5 dia. before the entrance of the heated tube.

The ratio $\mathcal{N}u_{gr}/\mathcal{N}u_g$ as a function of $\mathcal{R}e_g$ is given by the equation (2), which is valid for the range $\mathcal{R}e_g = 10^4 \ldots 5.10^4$.

The data obtained showed an increase of the mean coefficient of heat transfer in comparison with the case of the suspension heat transfer without twisted tape. In the working conditions of the present paper the maximum value of the ratio α_{sv}/α_s is equal to 2.42 for $\mathcal{R}e_g = 17\,170$ and $\eta = 4$.

The ratio α_{sv}/α_s as a function of the main parameters ($\mathcal{R}e_g$, η and δ) was correlated by the relation (3) which is valid for $\mathcal{R}e_g = 17\,170 \ldots 25\,200$ and $\eta = 1 \ldots 10$.

The ratio $\Delta p_{vs}/\Delta p_{gv}$ varied linearly with the loading ratio and is practically independent of $\mathcal{R}e_g$.

The ratio $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ decreased linearly with increasing $\mathcal{R}e_g$ at $\eta = \text{const.}$

The ratio $(\alpha_{sv}/\alpha_g)_P = f(\eta)$ and $\mathcal{R}e_g = \text{const.}$ had a maximum value which is increasing with $\mathcal{R}e_g$ and displaced, in the same time, towards larger loading ratios.

The Explanation of the Figures

Fig. 1. — Design of the experimental installation.
Fig. 2. — The twisted tape swirl generator.
Fig. 3. — Variation of $\mathcal{N}u_g$ vs. $\mathcal{R}e_g$.
Fig. 4. — Variation of the mean coefficient of heat transfer α_s vs. loading ratio of solids η.
Fig. 5. — Variation of $\mathcal{N}u_{gv}$ vs. $\mathcal{R}e_g$.
Fig. 6. — Variation of the ratio $\mathcal{N}u_{gv}/\mathcal{N}u_g$ vs. $\mathcal{R}e_g$.
Fig. 7. — Variation of the mean coefficients of heat transfer α_s, α_{sv} vs. loading ratio of solids, η, at $\mathcal{R}e_g = 25\,200$.
Fig. 8. — Variation of the ratio α_{sv}/α_s vs. η at $\mathcal{R}e_g = 17\,170$.
Fig. 9. — Variation of the ratio α_{sv}/α_{gv} vs. η at $\mathcal{R}e_g = \text{const.}$
Fig. 10. — Variation of the ratio $\Delta p_{sv}/\Delta p_{gv}$ vs. η at $\mathcal{R}e_g = \text{const.}$
Fig. 11. — Variation of the ratio $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ vs. $\mathcal{R}e_g$ at $\eta = \text{const.}$
Fig. 12. — Variation of the ratio $(\alpha_{sv}/\alpha_s)_P$ vs. η at $\mathcal{R}e_g = \text{const.}$

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 66.096

TRANSFER DE MASĂ ÎNSOŢIT DE REACŢIE CHIMICĂ ÎN SISTEME FLUID—SOLID NECATALITICE

Nota II

UN CAZ PARTICULAR AL MODELULUI OMOGEN

DE

RADU Z. TUDOSE şi MIOARA LUNGU

1. Introducere

Studiul reacţiilor fluid—solid necatalitice prezintă o importanţă deosebită pentru ingineria chimică. Mecanismul unor astfel de reacţii poate fi descris cu ajutorul unor modele. Se cunosc pînă acum două modele prezentate în literatură sub denumirea de modelul eterogen, dat de Yagi şi Kunii [1] şi modelul omogen, descris de Ishida şi Wen [2], pe baza modelului de regenerare a unei granule de catalizator, propus de Ausman şi Watson [3].

Potrivit modelului eterogen (cu miez nereacţionat), reacţia începe pe suprafaţa exterioară a granulei poroase, datorită faptului că viteza de reacţie este mai mare decît viteza difuziei prin pori ($D_A \ll k_V$). Pe măsura desfăşurării procesului, zona de reacţie se deplasează în interiorul granulei, lăsînd în urmă un strat poros, numit cenuşă.

În cazul modelului omogen se consideră că reacţia are loc în întreaga masă a granulei, ca urmare a inversării raportului între viteza reacţiei şi viteza difuziei ($k_V \ll D_A$). Deoarece concentraţia reactantului gazos în granulă (C_A) este mai mare la exterior, după un anumit interval de timp reactantul solid de la suprafaţă va fi consumat, apărînd un strat de cenuşă. Conversia va fi completă în momentul dispariţiei zonei de reacţie.

Recent a fost propus un model general al reacţiilor fluid—solid necatalitice [4], [5], pentru care modelele existente constituie cazuri particulare. Acesta poate fi aplicat la orice reacţie fluid—solid, indiferent de porozitatea granulei, de reactivitatea componenţilor şi de proprietăţile fizice ale reactantului gazos, considerînd reacţia unei singure granule sferice, ale cărei dimensiuni nu se modifică în timpul reacţiei.

Acest model se caracterizează prin grosimea relativă a zonei de reacţie (λ_r), care reprezintă raportul dintre grosimea zonei de reacţie δ_r şi raza R a granulei.

Grosimea zonei de reacţie poate lua valori între 0 şi R, depinzînd de raportul dintre viteza reacţiei şi vitezele de difuzie ale reactantului gazos prin filmul exterior granulei, prin stratul de cenuşă şi prin zona de reacţie. Ca urmare, grosimea relativă λ_r poate avea valori cuprinse în intervalul $[0, 1]$. S-a definit [4] de asemenea o grosime fictivă a zonei de reacţie (δ_f), care poate lua valori între R şi ∞ ceea ce conduce la o grosime relativă fictivă λ_f cu valori în intervalul $[1, \infty)$.

În funcţie de valoarea pe care o ia parametrul λ_r sau λ_f, se definesc trei modele fundamentale de reacţie:

1° pentru $\lambda_r = 0$ — modelul eterogen al lui Yagi şi Kunii;
2° pentru $0 < \lambda_r < 1$ — modelul intermediar sau omogen-eterogen;
3° pentru $\lambda_r = 1$ sau $1 < \lambda_f < \infty$ — modelul omogen AWIW.

În cazul extrem ($\lambda_f = \infty$) se obține un model omogen fără gradienți de concentrație ai celor doi reactanți, care constituie un caz particular al modelului omogen și care va fi studiat în lucrarea de față.

2. Studiul modelului omogen

Conform modelului omogen Ausman-Watson-Ishida-Wen (AWIW), se consideră că reacția are loc în întregul volum al granulei solide ($\lambda_r = 1$) și se desfășoară în două stadii. În primul stadiu, în granulă există numai zona de reacție de grosime egală cu raza granulei. La sfîrșitul stadiului, concentrația reactantului solid pe suprafața exterioară este egală cu zero. În stadiul al doilea apare și zona de cenușă. Sfîrșitul acestui stadiu este marcat de dispariția completă a zonei de reacție, adică de conversia completă a reactantului solid.

În cazul modelului omogen, pentru care $\lambda_f = \infty$, ($\lambda_r = 1$), în granulă există numai zona de reacție și procesul se desfășoară într-un singur stadiu.

Pentru rezolvarea acestui caz se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

a) Reacția chimică, de forma $aA_{(g)} + B_{(s)} \rightarrow$ produse, este de ordinul întîi în raport cu concentrația reactantului gazos și independentă de concentrația reactantului solid.

b) Reacția se desfășoară într-o singură granulă, de formă sferică și de mărime invariabilă în timpul procesului.

c) Coeficienții de difuzie și de transfer de masă sînt constanți în timpul procesului.

d) Distribuția reactantului solid în masa granulei este uniformă.

Ecuațiile diferențiale, rezultate din bilanțul cantităților de reactant, sînt de forma:

$$(1) \qquad \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \left[\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] - r_A, \qquad (2) \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = -r_B,$$

în care, conform primei ipoteze, viteza reacției (r_A) este dată de relația:

$$(3) \qquad r_A = a r_B = a k_v C_{B_0} C_A.$$

Problema se tratează pentru două cazuri distincte de desfășurare a reacției:

a) Cazul unei granule de reactant solid ce reacționează cu reactantul gazos dintr-un spațiu infinit.

b) Cazul reacției solid—fluid într-un spațiu finit.

Pentru ambele cazuri gradienții de concentrație sînt nuli:

$$(4) \qquad \frac{dC_A}{dr} = 0, \qquad \frac{dC_B}{dr} = 0.$$

C a z u l a). Se admite că condițiile hidrodinamice din faza gazoasă permit o distribuție uniformă a reactantului A în masa acestei faze. Consumul de reactant gazos fiind neglijabil față de cantitatea existentă în masa fazei gazoase, se poate considera că C_{A_0} nu variază în timp. Procesul poate fi admis cvasistaționar. Deci:

$$C_A = C_{A_0}. \tag{5}$$

Conform relațiilor (2) și (3) rezultă:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_v C_{A_0} C_{B_0},$$

care, prin separarea variabilelor, furnizează ecuația:

$$\int_{C_{B_0}}^{C_B} dC_B = -k_v C_{A_0} C_{B_0} \int_0^{t_{1r}} dt.$$

După integrare se obține profilul concentrației reactantului solid:

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - k_v C_{A_0} t_{1r}. \tag{6}$$

Condiția $C_B = 0$, pentru $t_{1r} = t_1$, conduce la expresia timpului necesar pentru conversia totală:

$$t_1 = \frac{1}{k_v C_{A_0}}. \tag{7}$$

Variația conversiei în timp va fi dată de relația:

$$x = 1 - \frac{\int_0^R 4\pi r^2 C_B dr}{\int_0^R 4\pi r^2 C_{B_0} dr}, \tag{8}$$

care conduce, după efectuarea calculelor, la:

$$x = k_v C_{A_0} t_{1r}, \tag{9}$$

ceea ce pune în evidență o variație liniară a conversiei cu timpul.

C a z u l b). Spațiul de reacție fiind finit, concentrația reactantului gazos C_{A_0} nu mai rămîne constantă, ci scade în timp, procesul fiind nestaționar. În acest caz ecuațiile (1) și (4) conduc la:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A . \tag{10}$$

Din (10) şi (3) rezultă:

$$\frac{dC_A}{dt} = -ak_v C_{B_0} C_A ,$$

sau, după separarea variabilelor:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -ak_v C_{B_0} \int_0^{t_{1r}} dt,$$

de unde, prin integrare se obţine:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = e^{-\alpha k_v C_{A_0} t_{1r}} , \tag{11}$$

în care s-a notat:

$$\alpha = a \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} .$$

Ecuaţia obţinută pune în evidenţă o scădere exponenţială a concentraţiei reactantului gazos în timpul desfăşurării reacţiei.

Din ecuaţiile (2), (3) şi (11) se obţine concentraţia reactantului solid:

$$\frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha k_v C_{B_0} t_{1r}}). \tag{12}$$

Considerînd, ca şi în cazul anterior, că reacţia se termină ($t_{1r} = t_1$) odată cu dispariţia reactantului solid ($C_B = 0$), rezultă:

$$t_1 = -\frac{1}{\alpha k_v C_{A_0}} \ln (1 - \alpha). \tag{13}$$

Din ecuaţiile (8) şi (12) se obţine pentru conversie expresia:

$$x = \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha k_v C_{A_0} t_{1r}}). \tag{14}$$

Reprezentarea grafică a concentraţiei reactanţilor s-a făcut în funcţie de un timp adimensional, definit ca raportul $\tau = t_{1r}/t_1$, pentru care ecuaţiile anterioare devin:

a) în cazul spaţiului infinit de reacţie:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = 1, \quad \frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \tau ; \tag{15}$$

b) în cazul spațiului finit:

$$\frac{C_A}{C_{A_0}} = (1-\alpha)^{\tau}, \quad \frac{C_B}{C_{B_0}} = \frac{1}{\alpha}[(1-\alpha)^{\tau} - 1] + 1. \tag{16}$$

Funcțiile $C_A/C_{A_0} = f_1(\tau)$ și $C_B/C_{B_0} = f_2(\tau)$ pot lua numai valori pozitive, mai mici sau cel mult egale cu unitatea, pentru valori ale variabilei independente cuprinse în intervalul [0, 1]. Pentru îndeplinirea acestor condiții se observă că este absolut necesar ca parametrul α să nu depășească valoarea 1; acesta reprezintă o mărime pozitivă, deci va avea valori cuprinse în intervalul [0, 1].

Evident că aceasta înseamnă de fapt $C_{A_0} \geqslant aC_{B_0}$, cu cazurile extreme:

$$C_{A_0} \gg aC_{B_0} \tag{17}$$

și

$$C_{A_0} = aC_{B_0}. \tag{18}$$

Reprezentarea grafică a celor două funcții (fig. 1 și 2) conduce la familii de curbe situate între cele două valori extreme ale parametrului α.

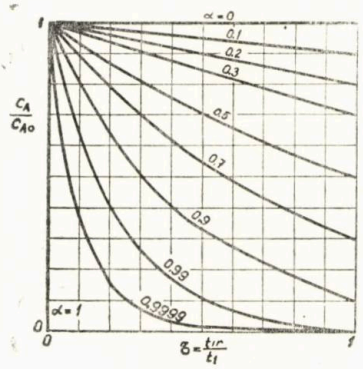


Fig. 1. — Dependența concentrației reactantului gazos de timp, pentru diferite valori ale parametrului α.

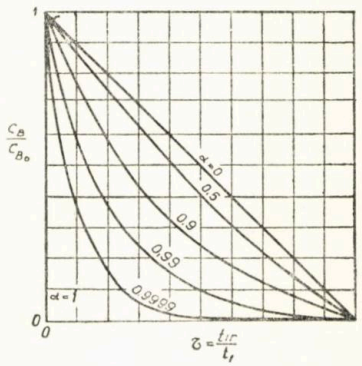


Fig. 2. — Dependența concentrației reactantului solid de timp, pentru diferite valori ale parametrului α.

Din examinarea grupurilor de ecuații (15) și (16), precum și a fig. 1 și 2, rezultă că reacția într-un spațiu infinit reprezintă un caz particular al reacției într-un spațiu finit, pentru o valoare nulă a parametrului α.

Deci atunci cînd spațiul în care se găsește reactantul gazos este limitat, dar concentrația reactantului solid C_{B_0} este foarte mică, apropiată de zero, satisfăcînd inegalitatea (17), valoarea parametrului α va tinde și ea către zero, avînd în vedere că mărimea a este o constantă bine determinată pentru reacția considerată. Astfel procesul va decurge asemănător cu cel desfășurat într-un spațiu infinit.

Într-adevăr se observă că pentru $\alpha = 0$, variaţia concentraţiei reactantului gazos, dată de ecuaţia (16_1), se reduce la ecuaţia (15_1), iar profilul concentraţiei reactantului solid (ecuaţia (16_2)) devine:

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{C_B}{C_{B_0}} = 1 - \alpha,$$

identic cu cel dat de ecuaţia (15_2) pentru reacţia într-un spaţiu infinit.

Cel de al doilea caz extrem ($\alpha = 1$) corespunde unui spaţiu de reacţie foarte mic, care îndeplineşte condiţia (18), în care cantitatea infimă de reactant gazos existent se consumă instantaneu. Acest aspect se pune în evidenţă în graficul din fig. 1, printr-o scădere bruscă a raportului C_A/C_{A_0} de la valoarea 1 la 0, pentru $\tau = 0$ (axa ordonatelor), după care păstrează această valoare. Din fig. 2 rezultă clar că, în aceste condiţii, timpul necesar conversiei totale a reactantului solid este infinit, deci pentru $\tau = 0$ raportul C_B/C_{B_0} poate lua orice valoare cuprinsă între 1 şi 0.

3. Concluzii

1. S-a studiat cazul particular $\lambda_f = \infty$ al modelului omogen de reacţie fluid—solid necatalitică, obţinîndu-se profilul concentraţiei reactanţilor, expresia timpului de reacţie şi a conversiei pentru reacţia în spaţiu de orice dimensiuni.

2. Reprezentarea grafică a funcţiilor $C_A/C_{A_0} = f_1(\tau)$ şi $C_B/C_{B_0} = f_2(\tau)$ conduce la familii de curbe determinate de diferitele valori ale parametrului α.

3. Reacţia care se desfăşoară într-un spaţiu limitat prezintă două cazuri extreme: reacţia într-un spaţiu infinit, pentru $\alpha = 0$ şi reacţia într-un volum foarte mic, pentru $\alpha = 1$.

Notaţii

a — coeficient stoechiometric [adimensional],
C_A — concentraţia reactantului gazos, [mol/L³],
C_{A_0} — concentraţia iniţială, [mol/L³],
C_B — concentraţia reactantului solid, [mol/L³],
C_{B_0} — concentraţia iniţială, [mol/L³],
D_A — coeficient de difuzie, [L²/T],
k_V — constanta vitezei de reacţie raportată la volum, [L³/mol T],
r — distanţa de la centrul sferei, [L],
r_A — viteza de reacţie a reactantului gazos, [mol/L³ T],
r_B — viteza de reacţie a reactantului solid, [mol/L³ T],
R — raza granulei, [L],
t — timpul, [T],
t_{1r} — timp curent în desfăşurarea reacţiei, [T],
t_1 — timpul total de reacţie, [T],
x — conversia reactantului solid,

$\alpha = aC_{B_0}/C_{A_0}$ — parametru adimensional.
δ_f — grosimea fictivă a zonei de reacţie, [L],
δ_r — grosimea zonei de reacţie, [L],
$\tau_r = t_{1r}/t_1$ — timp adimensional,
$\lambda_f = \delta_f/R$ — grosimea relativă fictivă a zonei de reacţie, [adimensională],
$\lambda_r = \delta_r/R$ — grosimea relativă a zonei de reacţie, [adimensională].

Primită la 12 I 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de macromolecule naturale şi sintetice

BIBLIOGRAFIE

1. Yagi S., Kunii D., *Fifth Symposium* (International) *on Combustion*. Reinhold, New York, 1955, p. 231.
2. Ishida M., Wen C. Y., A.I.Ch.E.J., 1968, **1**, *14*, p. 311.
3. Ausman J. M., Watson C. C., Chem. Eng. Sci., 1962, **17**, p. 323.
4. Tudose R. Z., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVI** (**XX**), *1—2*, s. II, p. 241.
5. Tudose R. Z., Revista de chimie, 1970, **21**, *4*, p. 231.

TRANSFER DE MASSE DANS LES SYSTÈMES FLUIDE—SOLIDE NONCATALYTIQUES, ACCOMPAGNÉ PAR UNE RÉACTION CHIMIQUE

Note II

Cas particulier du modèle homogène

(Résumé)

On effectue une étude théorique d'un modèle homogène particulier de la réaction fluide—solide noncatalytique, en vue d'obtenir le profil de la concentration des réactants, l'expression du temps de la réaction et de la conversion pour le processus développé dans un espace de différentes dimensions.

On met en évidence les deux cas extrêmes de la réaction dans un espace limité, c'est-à-dire la réaction dans un espace infini et la réaction dans un espace très réduit, correspondant aux valeurs du paramètre α comprises dans l'intervalle [0, 1].

Explications des figures

Fig. 1. — Dépendence de la concentration du réactant gazeux en fonction du temps, pour différentes valeurs du paramètre α.

Fig. 2. — Dépendence de la concentration du réactant solide en fonction du temps, pour différentes valeurs du paramètre α.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 662.611.4

ASUPRA DETERMINĂRII COEFICIENTULUI DE EXCES DE AER ÎN CAZUL ARDERII INCOMPLETE

DE

I. CURIEVICI şi IOLANDA ENESCU

1. După cum se ştie, triunghiul lui Ostwald constituie o reprezentare grafică a corelaţiei dintre coeficientul de exces de aer λ şi conţinutul în CO_2, CO şi O_2 al gazelor arse uscate. Reprezentarea este astfel întocmită încît, dacă se cunosc procentele volumetrice ale conţinutului de CO_2 şi O_2 în gazele arse uscate, se poate citi pe grafic procentul de CO şi λ. Deoarece, odată cu modificarea compoziţiei combustibilului este necesară calcularea şi construirea unui nou triunghi Ostwald, ceea ce implică un volum mare de muncă, s-au făcut eforturi [1] [4] de a se construi triunghiuri de ardere universale.

Este interesant de semnalat, pentru a sublinia interesul pe care îl prezintă şi acum triunghiul lui Ostwald, faptul că, relativ recent [5], a fost dovedită utilitatea lui şi în cazul combustibililor gazoşi care conţin CO_2 şi CO.

Se observă, însă, că în toate studiile legate de triunghiul de ardere s-a plecat de la ipoteza că prin analiză se pot obţine relativ uşor procentele volumetrice ale conţinutului în CO_2 şi O_2 din gazele arse, în timp ce procentul conţinutului în CO este mai greu de determinat pe cale analitică şi trebuie deci să rezulte din calcule, respectiv din triunghiul de ardere. Acest punct de vedere, pe deplin justificat în cadrul metodelor clasice de analiză a gazelor arse, nu mai prezintă acelaşi interes astăzi, deoarece se dispune de analizoare automate de CO_2, O_2 şi CO, bazate pe principii de alt tip. Acum se poate admite ipoteza că se cunoaşte în orice moment compoziţia gazelor arse uscate, urmînd a se determina prin calcul numai coeficientul de exces de aer λ.

În cele ce urmează se propune o metodă de determinare rapidă a lui λ, care implică, evident, cunoaşterea compoziţiei combustibilului şi, totodată, a procentului volumetric al conţinutului în CO_2 şi CO în gazele arse uscate.

2. Se consideră un combustibil cu următoarea compoziţie elementară:

x_1 [kmol carbon/kg combustibil],
x_2 [kmol hidrogen combustibil/kg combustibil],
x_3 [kmol sulf combustibil/kg combustibil],
x_4 [kmol oxigen nelegat în apă/kg combustibil],
x_5 [kmol azot/kg combustibil],
x_6 [kmol apă/kg combustibil].

Se definesc de asemenea, în modul uzual, următorele mărimi referitoare la combustibil: a) oxigenul minim $O_{min} = x_1 + 0{,}5x_2 + x_3 - x_4$ [kmoli oxigen/kg combustibil], b) cifra caracteristică $\sigma = O_{min}/x_1$, c) cifra caracteristică $\nu = x_5/x_1$.

3. Referitor la procesul de ardere se fac următoarele ipoteze: a) arderea incompletă este caracterizată numai de apariția CO în gazele arse; b) ca urmare a ipotezei anterioare numai o fracțiune din carbonul disponibil arde la CO_2, restul arzînd la CO; c) se lucrează cu un coeficient de exces de aer λ definit de relația:

$$\lambda = \frac{L}{L_{min}},$$

în care L este numărul de kmoli de aer folosiți în mod real pentru arderea unui kg combustibil iar L_{min} — numărul de kmoli de aer corespunzători mărimii O_{min}.

4. Prin arderea unui kg de combustibil în condițiile precizate mai sus, se obțin gazele arse, compuse, după uscare, numai din CO_2, CO, O_2 și N_2.

Notînd cu y_1, y_2, y_3 și y_4 numărul de kmoli respectivi din fiecare component al gazelor arse uscate provenite din arderea unui kg de combustibil, vom avea:

(1a) $$y_1 = \alpha x_1 \text{ [kmoli } CO_2\text{/kg combustibil]},$$

(1b) $$y_2 = (1 - \alpha)x_1 \text{ [kmoli CO/kg combustibil]},$$

(1c) $$y_3 = (\lambda - 1)O_{min} + 0{,}51(1 - \alpha)x_1 \text{ [kmoli } O_2\text{/kg combustibil]},$$

(1d) $$y_4 = 3{,}77(\lambda - 1)O_{min} + x_5 \text{ [kmoli } N_2\text{/kg combustibil]}.$$

Procentele volumetrice ale componentelor menționate conținute în gazele arse uscate vor fi notate prin respectiv: $\overline{\overline{y_1}}, \overline{\overline{y_2}}, \overline{\overline{y_3}}, \overline{\overline{y_4}}$, iar fracțiunile de volum, egale cu fracțiunile molare, prin respectiv: $\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3, \bar{y}_4$.

Evident,

(2) $$\bar{y}_1 = \frac{\overline{\overline{y_1}}}{100}, \quad \bar{y}_2 = \frac{\overline{\overline{y_2}}}{100}, \quad \bar{y}_3 = \frac{\overline{\overline{y_3}}}{100}, \quad \bar{y}_4 = \frac{\overline{\overline{y_4}}}{100}$$

și totodată

(3a) $$\bar{y}_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2 + y_3 + y_4},$$ (3b) $$\bar{y}_2 = \frac{y_2}{y_1 + y_2 + y_3 + y_4},$$

(3c) $$\bar{y}_3 = \frac{y_3}{y_1 + y_2 + y_3 + y_4},$$ (3d) $$\bar{y}_4 = \frac{y_4}{y_1 + y_2 + y_3 + y_4},$$

5. Din relațiile (3a), (3b) și (1a), (1b) se obține:

$$\frac{\bar{y}_1}{\bar{y}_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1}{(1-\alpha)\,x_1} = \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

de unde rezultă:

$$\alpha = \frac{\bar{y}_1}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}. \tag{4}$$

Înlocuind expresia (4) a lui α în ecuațiile (1a) și (1b) se deduce:

$$y_1 = \frac{\bar{y}_1}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}\, x_1, \tag{5a}$$

$$y_2 = \frac{\bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}\, x_1. \tag{5b}$$

Totodată, din (1a) și (1b) rezultă:

$$y_1 + y_2 = x_1. \tag{6}$$

Se poate exprima acum numitorul expresiilor (3) numai în funcții de mărimi cunoscute, determinînd astfel *cantitatea totală de gaze arse uscate*. În adevăr, ținînd seama de relația (6), se poate scrie:

$$\bar{y}_1 = \frac{y_1}{x_1 + y_3 + y_4}. \tag{7}$$

Înlocuind în (7) pe y_1 cu expresia (5a) se obține:

$$y_3 + y_4 = x_1 \frac{1 - \bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2} \tag{8}$$

și deci

$$\sum_{i=1}^{4} y_i = x_1 + y_3 + y_4 = x_1 \frac{1}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}. \tag{9}$$

6. Coeficientul de exces de aer λ se poate calcula acum ușor, sumînd relațiile (3c) și (3d) și comparînd rezultatul cu ecuația (8). Se deduce relația

$$(4{,}77\lambda - 1)O_{min} + 0{,}5(1-\alpha)\,x_1 + x_5 = x_1 \frac{1 - \bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2},$$

din care, după împărțirea cu x_1 și substituind $1-\alpha$ cu relația (4), rezultă în final:

$$\lambda = 0{,}21 \frac{1}{\sigma}\left(\frac{1 - \bar{y}_1 - 1{,}5\,\bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2} + \sigma - \nu\right). \tag{10}$$

Dacă arderea este completă $\bar{y}_2 = 0$ și se obține din relația (10) ecuația cunoscută:

$$\lambda = 0{,}21 \frac{1}{\sigma}\left(\frac{1}{\bar{y}_1} + \sigma - 1 - \nu\right). \tag{10 a}$$

În sfîrșit, dacă ν este nul sau neglijabil (conținut foarte redus de azot în combustibil):

$$\lambda = 0{,}21 \frac{1}{\sigma}\left(\frac{1 - \bar{y}_1 - 1{,}5\,\bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2} + \sigma\right). \tag{10 b}$$

7. Se scrie ecuația (10) sub forma:

$$\lambda = 0{,}21 \frac{1}{\sigma}(A + \sigma - \nu) \tag{11}$$

în care s-a notat:

$$A = \frac{1 - \bar{y}_1 - 1{,}5\bar{y}_2}{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}. \tag{12}$$

Mărimea A poate fi tabelată, respectiv reprezentată grafic, *odată pentru totdeauna*. În fig. 1 este reprezentat A ca funcție de $\bar{\bar{y}}_1$ și $\bar{\bar{y}}_2$, pe baza calculelor efectuate cu o mașină cifrică de calcul. După cum se observă din acest grafic, s-au luat în considerare pentru $\bar{\bar{y}}_1$ valori cuprinse între 0 și 20 și pentru $\bar{\bar{y}}_2$ valori cuprinse între 0 și 4, în conformitate cu scările uzuale ale analizoarelor automaté. Totodată, în baza relațiilor (2) s-au marcat direct procentele de CO_2 și CO în gazele arse uscate.

8. Evident, se poate construi ușor o nomogramă, care să permită determinarea lui λ ca funcție de A, σ și ν, nomogramă care ar avea *caracter universal*. Calculul lui λ se poate reduce astfel la citirea lui A din fig. 1 și a lui λ din nomogramă.

În ipoteza lui Ostwald, adică în ipoteza unui combustibil cu compoziție constantă, rezultă

$$\sigma = \text{const.}, \quad \nu = \text{const.} \tag{13}$$

Notînd:

$$\sigma - \nu = C_1, \quad 0{,}21 \frac{1}{\sigma} = C_2, \tag{14}$$

ecuația (11) devine:

$$\lambda = C_1 A + C_1 C_2. \tag{15}$$

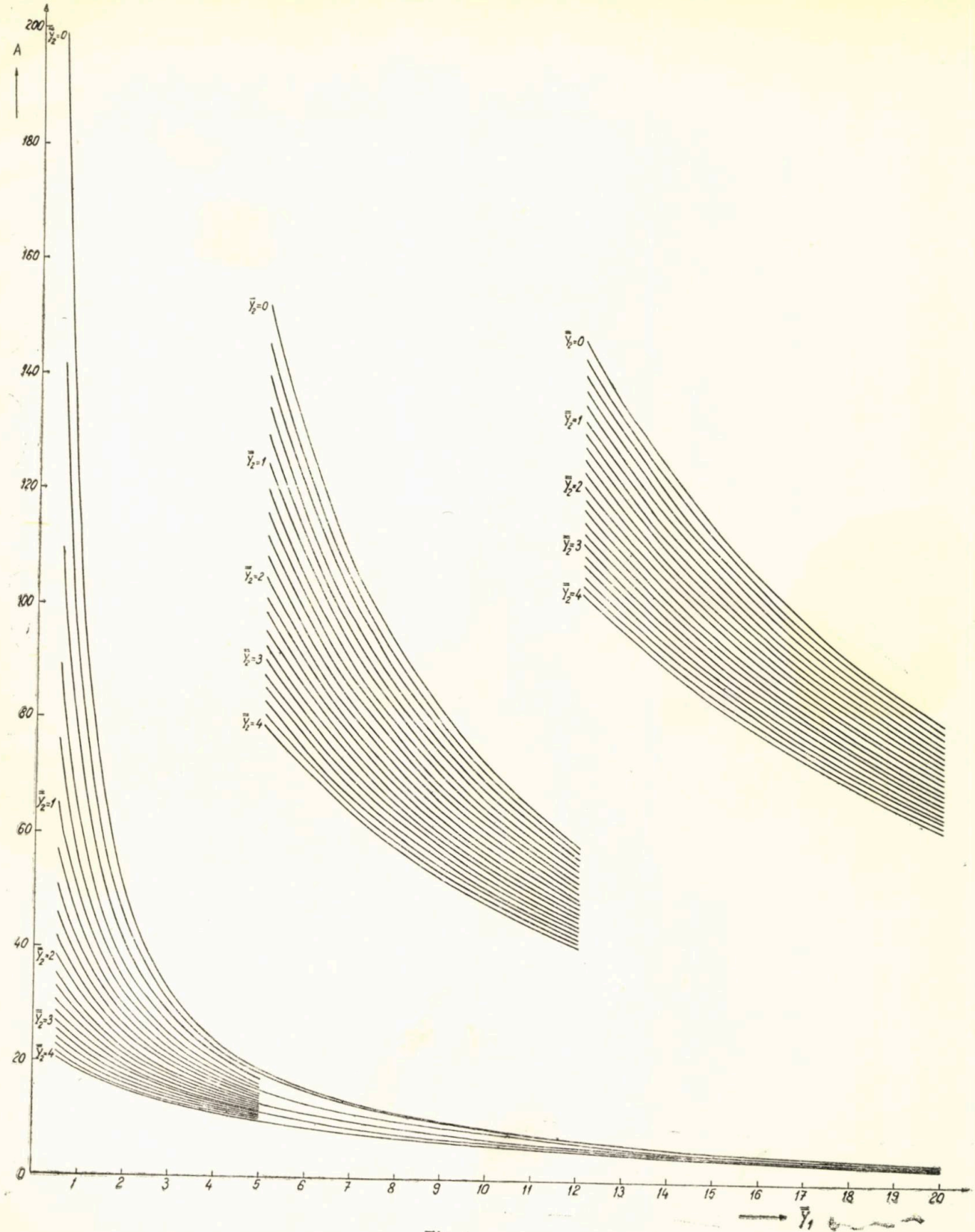

A
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
$\bar{Y}_2=0$
$\bar{Y}_2=1$
$\bar{Y}_2=2$
$\bar{Y}_2=3$
$\bar{Y}_2=4$
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
$\bar{Y}_1$

Fig. 1

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
KÖZPONTI
1848
KÖNYVTÁRA

Reprezentarea relației (15) în coordonatele (A, λ) conduce la o dreaptă care intersectează axa absciselor în punctul de coordonate $(-C_2, 0)$, iar axa ordonatelor în punctul de coordonate $(0, C_1C_2)$.

Ordinea de calcul a coeficientului λ în ipoteza lui Ostwald este deci următoarea: a) pe baza analizei combustibilului se calculează mărimile σ și ν; b) se calculează mărimile: $C_1 = \sigma - \nu$, $C_2 = 0{,}21/\sigma$; c) se trasează în coordonatele (A, λ) o dreaptă care trece prin punctele de coordonate $(-C_2, 0)$ și $(0, C_1C_2)$; d) pentru fiecare pereche de valori $\overline{\overline{y_1}}$ și $\overline{\overline{y_2}}$, indicate de analizoare, se citește în fig. 1 valoarea lui A și apoi în diagrama (A, λ) valoarea lui λ.

Concluzii

1. Plecînd de la ipoteza că analizoarele automate indică procentele volumetrice ale componentelor gazelor arse uscate (CO_2, CO, O_2), urmărirea procesului de ardere implică numai calcularea coeficientului de exces de aer λ.

2. Folosind procentele volumetrice ale conținutului în CO_2 și CO, se stabilesc ușor expresiile următoarelor mărimi:

a) gradul de completitudine a arderii (ec. (1)),

b) cantitatea totală de gaze arse uscate (ec. (9)),

c) coeficientul λ (ec. (10)).

3. Calculul coeficientului λ, în ipoteza lui Ostwald (combustibil de compoziție constantă), se reduce la citirea mărimii A, definită de ecuația (12), din fig. 1 și construirea dreptei definită de ecuația (15), în coordonatele (A, λ).

Primită la 7 mai 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Schwartz – Bergkampf E., *Ein allgemeines Verbrennungsdiagramm.* Radex–Rundschau, 1949, S. 135.
2. Geisler K. W., *Kreuzfluchttafel für Rauchgasanalyse.* Z. VDI, 1952, **94**, S. 1130.
3. Boehm J., *Ein neues, allgemein anwendbares Verbrennungs-Diagramm.* Allg.Wärmetechn., 1953, **4**, S. 49.
4. Traustel S., *Ein universales Abgasdreieck.* Brennstoff–Wärme–Kraft, 1953, **5**, S. 261.
5. Dauer S., *Das Verbrenungsdreieck für Brenngase.* Energie u. Technik, 1965, S. 6.

SUR LA DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'EXCÈS D'AIR POUR LA COMBUSTION INCOMPLÈTE

(Résumé)

Compte tenu que les analyseurs automatiques donnent le pourcentage volumétrique des composants du gaz séché de combustion (CO_2, CO, O_2), l'étude du processus de la combustion implique seulement le calcul du coefficient d'excès d'air λ.

On présente une méthode de détermination rapide pour λ. En utilisant les pourcentages volumétriques du contenu en CO_2 et CO, on établit facilement les expressions qui concernent : a) le degré de complétitude de la combustion (1), b) la quantité totale du gaz séché de combustion (9), c) le coefficient λ (10).

On réduit le calcul du coefficient λ à la lecture de la grandeur A, définie par (12), sur la fig. 1, et à la construction de la droite définie par (15), en coordonnées (A, λ).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA II
CHIMIE INDUSTRIALĂ

C. Z. 633.4; 633.15

CULTURA INTERCALATĂ A CARTOFULUI CU PORUMBUL

DE

CHIRIL POPESCU, ELENA ANDRONESCU şi I. POPA

1. Introducere

Porumbul ocupă în agricultura românească un loc foarte important şi dă rezultate bune cînd este cultivat împreună cu alte plante.

Cartoful de asemenea reprezintă una dintre culturile importante şi în ultimile decenii suprafaţa ocupată de această plantă a sporit considerabil. Recoltele cele mai bune se obţin la această cultură în zonele răcoroase, dar transportul tuberculilor la distanţe mari este costisitor şi de aceea considerăm util a căuta metode agrotehnice pentru obţinerea unor recolte bune de cartof şi în zonele din ţară cu condiţii climatice mai puţin favorabile pentru această cultură. După cum arată datele statistice [7], pe lîngă cartoful cultivat sub formă de cultură pură, în perioada 1934...1938, s-au cultivat pînă la 105 800 ha cartof împreună cu porumb. G. Valuţă şi V. Velican [6] arată că, în lunca Mureşului, P. D. Hisch a obţinut cantităţi mai mari de amidon la cultura intercalată a cartofului cu porumbul, decît la cultura pură. La Staţiunea experimentală Cîmpia Turzii, porumbul şi cartoful cultivate intercalat, au dat însă rezultate mai slabe. A. Crocioni [4] obţine la Bologna producţii mai mari la cartoful cultivat intercalat şi producţii ceva mai mici la porumb. A. Alpi [1] foloseşte pentru acoperirea plantelor de cartof folii de polietilenă de culoare neagră, obţinînd pe această cale o sporire a producţiei.

Pornind de la aceste constatări ne-am propus să urmărim comportarea cîtorva soiuri de cartof cultivate împreună cu porumbul.

2. Condiţii pedo-climatice

Experienţele au fost organizate în perioada 1966... 1968 la Cooperativa Agricolă de Producţie Balţaţi, judeţul Iaşi, pe un cernoziom degradat, cu pH = 7,5, conţinutul în humus 3,2%, N=0,29%, P_2O_5=0,15%, K_2O = = 1,9%. Capacitatea de cîmp pentru apă a solului, pe adîncimea 0 ... 50 cm, este de 25,68% şi coeficientul de ofilire 13,4%.

În regiune cad în medie 474,4 mm precipitaţii, după cum arată datele înregistrate la Staţiunea meteorologică Podul Iloaie, iar în anii cînd s-a experimentat au căzut 510,6 mm în 1966, 386,3 mm în 1967 şi 388,3 mm

în primele 10 luni ale anului 1968. Ploile au fost neuniform repartizate și perioadele de secetă au redus în mare măsură recolta la porumb și cartof.

Temperatura medie anuală este de 9,6 °C și în perioada cînd s-a experimentat s-au înregistrat valori apropiate de cea normală.

3. Metoda de lucru

În anul 1965 au fost organizate experiențe pe parcele mici, de 12 m², urmărindu-se efectul umbririi asupra cîtorva soiuri de cartof. Pentru umbrire s-a folosit tifonul așezat deasupra plantelor, la 30 zile după răsărire și menținut pînă la recoltare. În următorii trei ani (1966...1968) s-a urmărit pe parcele mai mari (25 m²) producția obținută la șase soiuri de cartof, cultivate intercalat cu porumbul. Loturile experimentate au fost dispuse în blocuri randomizate cu patru repetiții.

Pregătirea terenului a început printr-o arătură adîncă de toamnă aplicîndu-se odată cu aceasta 300 kg/ha superfosfat, iar primăvara s-a lucrat solul cu grapa și cultivatorul pînă la însămînțare, încorporîndu-se în sol cantitatea de 200 kg/ha azotat de amoniu.

Tabelul 1

Tipuri de culturi

Nr. variantei	Variante
1.	Porumb — cultură pură.
2.	Porumb + cartof Pierwiosnek—intercalat.
3.	Cartof Pierwiosnek—cultură pură.
4.	Porumb + cartof Irish-Cobler—intercalat.
5.	Cartof Irish-Cobler — cultură pură.
6.	Porumb + cartof Brașovean — intercalat.
7.	Cartof Brașovean — cultură pură.
8.	Porumb + cartof Urgenta — intercalat.
9.	Cartof Urgenta — cultură pură.
10.	Porumb + cartof Bucur — intercalat.
11.	Cartof Bucur — cultură pură
12.	Porumb + cartof Mercur — intercalat.
13.	Cartof Mercur — cultură pură.

Plantarea tuberculilor de cartof și însămînțarea porumbului s-au făcut pe rînduri separate și la epoci potrivite, folosindu-se hibridul HD-208 și soiurile de cartof indicate în tabelul 1. Distanța de însămînțare (plantare) a fost de 82/25 cm și la variantele cultivate intercalat s-au semănat două rînduri de porumb la un rînd de cartof. În anul 1968 s-au însămînțat cîteva variante cuprinzînd și alte proporții între porumb și cartof: un rînd porumb, un rînd cartof și un rînd porumb la două rînduri cartof.

În timpul vegetației s-au aplicat obișnuitele lucrări de întreținere a culturilor.

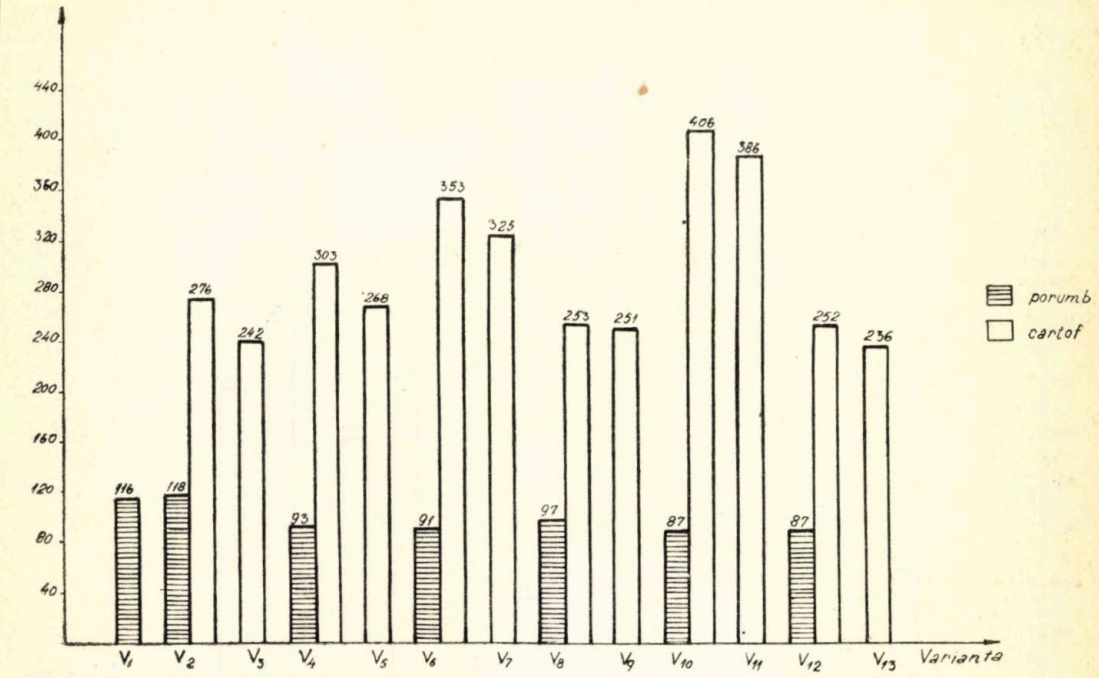


Fig. 1. — Producţia de porumb şi cartof (2 : 1) — 1966 (g/plantă).

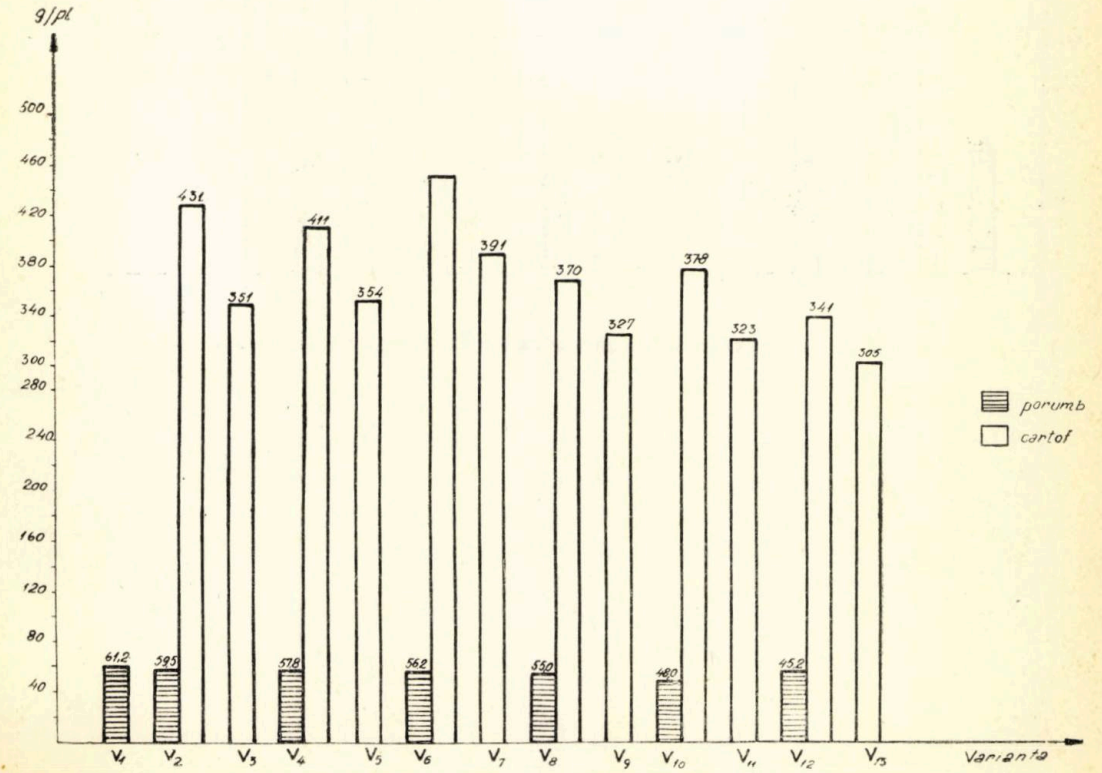


Fig. 2. — Producţia de porumb şi cartof (2 : 1) — 1967 (g/plantă).

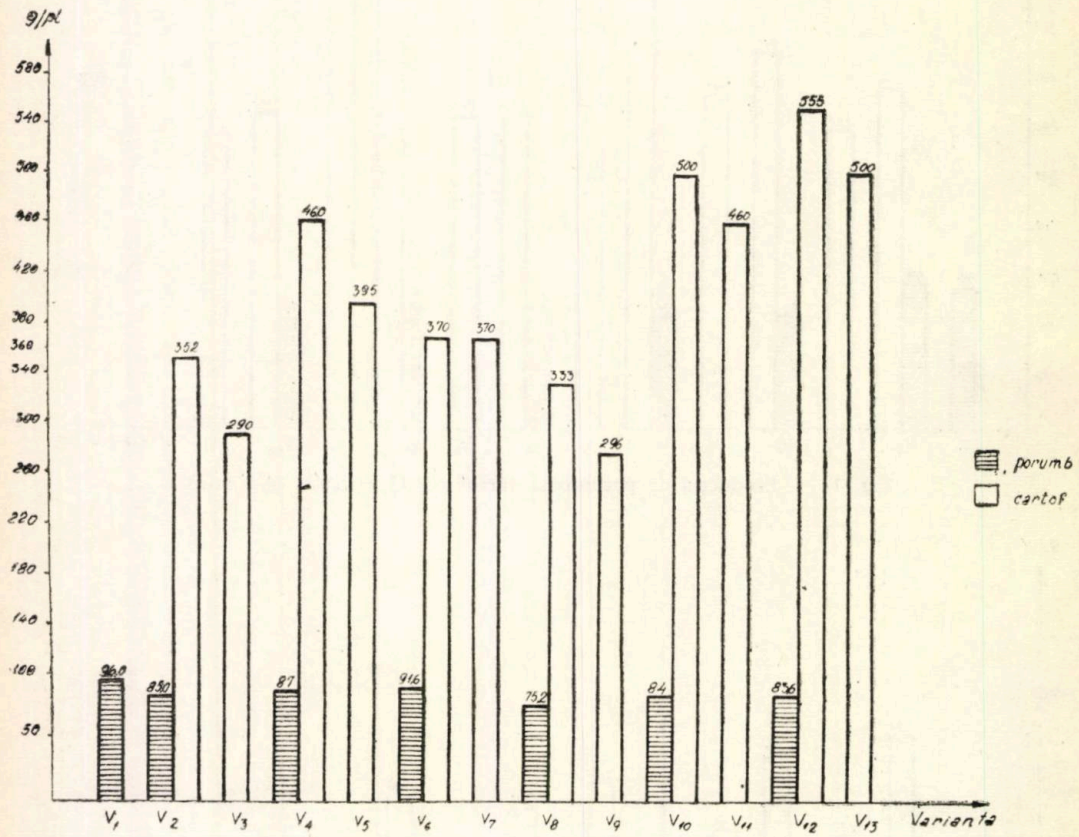


Fig. 3. — Producția la porumb și cartof (2 : 1) — 1968 (g/plantă).

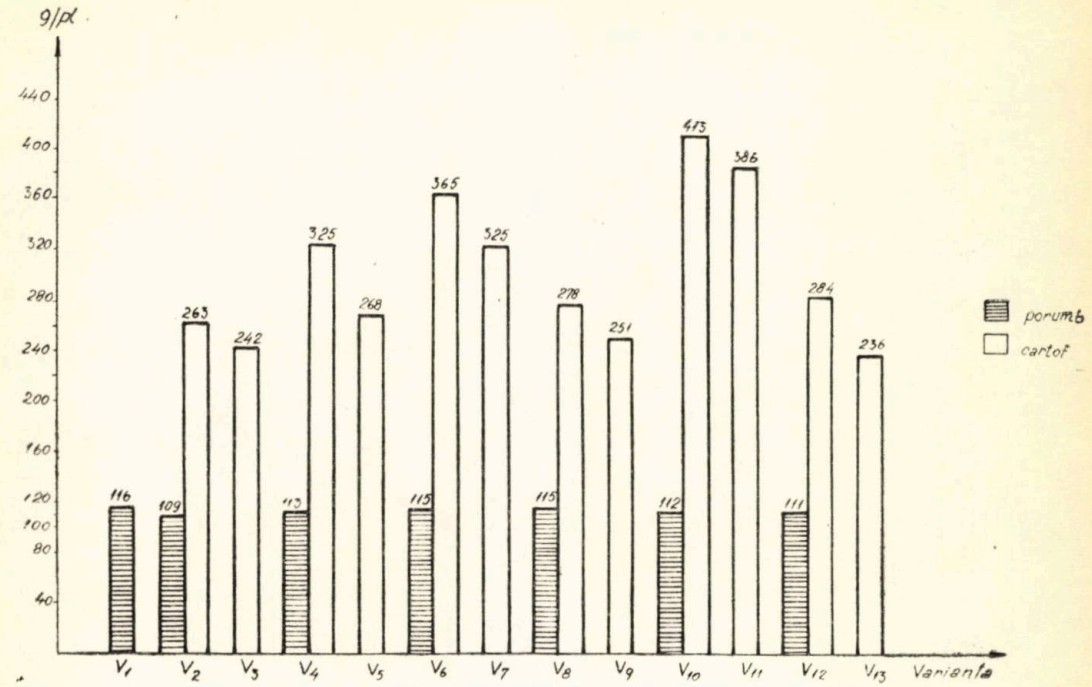


Fig. 4. — Producția la porumb și cartof (1 : 1) — 1968 (g/plantă).

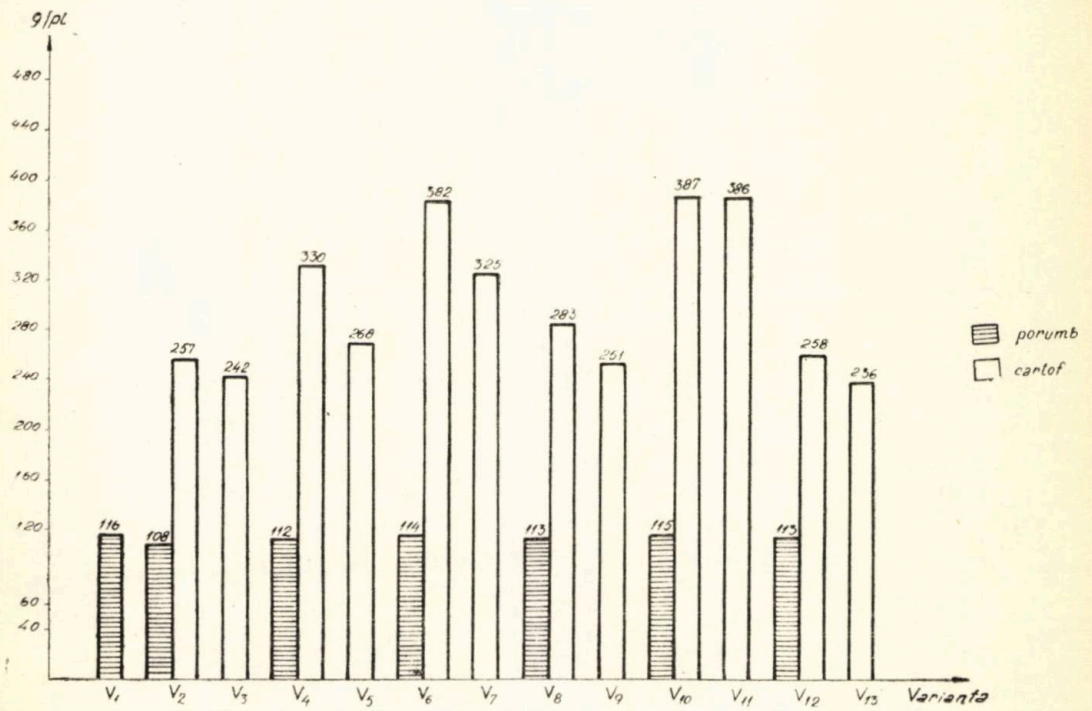


Fig. 5. — Producția la porumb și cartof (1 : 2) — 1968 (g/plantă).

4. Rezultatele obținute și interpretarea lor

Plantele umbrite cu tifon, în experiențele organizate în anul 1965, au format tulpini și frunze ceva mai dezvoltate decît cele neumbrite și la unele soiuri s-au obținut producții mai mari de tuberculi, ajungîndu-se la sporuri de 21,6%.

Ținînd seama că formarea tuberculilor este influențată în mare măsură de temperatură, după cum arată J. B. E d m o n d și colaboratorii [5], precum și alți cercetători, considerăm că această diferență de producție se datorește printre altele și temperaturii ceva mai scăzute înregistrate în timpul verii la plantele umbrite. Lumina difuză n-a împiedicat desfășurarea normală a procesului de fotosinteză. Aceste rezultate ne-au determinat să verificăm comportarea cîtorva soiuri de cartof în cultură intercalată cu porumbul.

La recoltarea culturilor de porumb și cartof, în perioada 1966...1968, s-au obținut datele indicate în tabelele 2...5 și reprezentate în fig 1...3 ; ele arată că porumbul cultivat împreună cu cartoful, în proporție de 2 : 1, a dat producții mai mici față de cultura pură, ajungîndu-se la diferențe de 26,2% în anul secetos 1967. Soiurile de cartof Mercur și Urgenta au redus cel mai mult recolta la porumb, ajungîndu-se, în medie pe trei ani, la 78,9% și respectiv 79,0%. Rezultă deci că pe teren neirigat, în condițiile pedo-climatice de silvostepă din partea centrală a Moldovei, cartoful cultivat împreună cu porumbul determină scăderea producției de porumb cu atît mai mult cu cît anul este mai secetos și soiul de cartof mai tardiv și mai productiv.

Cartoful cultivat împreună cu porumbul, în proporție de 1 : 2, dă în general producții mai mari față de cultura pură înregistrîndu-se la soiul Pierwiosnek, în anul 1967, sporuri de recoltă ce ajung la 22,7%. Dintre cele șase soiuri cu care s-a experimentat, se remarcă sporuri mai mari de recoltă la cele timpurii, Pierwiosnek și Irish-Cobler, care au depășit producția față de cultura pură, în medie pe trei ani, cu 19,9% și respectiv 15,4%. La celelalte soiuri producția culturii intercalate depășește doar cu 8...10% producția culturii pure. Considerăm că acest fapt se datorește dezvoltării plantelor de cartof în perioada cînd porumbul se află în primele faze de vegetație și consumul de apă și substanțe nutritive este încă redus.

În anul 1968 s-a urmărit și producția la culturile intercalate cu o plantă de porumb și una de cartof, sau o plantă porumb și două cartof și rezultatele redate în tabelele 6 și 7 și reprezentate în fig. 4 și 5 arată că cele mai mari producții pe plantă se obțin la porumb și cartof în variantele cu o plantă porumb și o plantă cartof. Astfel, la două plante porumb și o plantă cartof producția culturii intercalate de porumb reprezintă 75...99,1% față de cultura pură, iar la o plantă porumb și o plantă cartof, producția porumbului reprezintă 93,9...99,1% față de cultura pură. Cartoful cultivat intercalat în proporție de două plante porumb la o plantă cartof dă sporuri de recoltă cuprinse între 0,8% și 14,0%, iar atunci cînd proporția este de 1 : 1 sporul de recoltă este cuprins între 6,9% și 21,8%. Aceste rezultate

Tabelul 2

Producția la porumb și cartof (1966)

Varianta	g/plantă	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 2/3 ha					
1	96,0	31,21	100,0	—	Mt
2	85,0	27,64	88,5	—3,57	000
4	87,0	28,29	90,6	—2,92	000
6	91,6	29,78	95,4	—1,43	00
8	75,2	24,45	78,3	—6,76	000
10	84,0	27,31	87,5	—3,90	000
12	83,6	27,18	87,0	—4,03	000
Tuberculi cartof la 1/3 ha					
2	352	57,23	121,3	10,08	× × ×
3	290	47,15	100,0	—	Mt
4	460	74,79	116,4	10,57	× × ×
5	395	64,22	100,0	—	Mt
6	370	60,16	100,0	0	0
7	370	60,16	100,0	—	Mt
8	333	54,14	112,5	6,02	×
9	296	48,12	100,0	—	Mt
10	500	81,30	108,7	6,51	0
11	460	74,79	100,0	—	Mt
12	555	90,24	110,9	8,94	×
13	500	81,30	100,0	—	Mt

DL: 5% = 0,91; DL: 1% = 1,26; DL: 0,1% = 1,75.

Tabelul 3

Producția la porumb și cartof (1967)

Varianta	g/plantă	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 2/3 ha					
1	61,2	19,90	100,00	—	Mt
2	59,5	19,34	97,18	—0,56	0
4	57,8	18,79	94,42	—1,11	00
6	56,2	18,27	91,80	—1,63	00
8	55,0	17,81	89,84	—2,02	000
10	48,0	15,60	78,39	—4,30	000
12	45,2	14,69	73,8	—5,21	000
Tuberculi cartof la 1/3 ha					
2	431	70,08	122,7	13,01	× × ×
3	351	57,07	100,0	—	Mt
4	411	66,82	116,0	9,26	× × ×
5	354	57,56	100,0	—	Mt
6	452	73,49	115,6	9,92	× × ×
7	391	63,57	100,0	—	Mt
8	370	60,16	113,1	6,99	× ×
9	327	53,17	100,0	—	Mt
10	378	61,46	117,0	8,95	× × ×
11	323	52,51	100,0	—	Mt
12	341	54,44	111,8	5,85	×
13	305	49,59	100,0	—	Mt

DL: 5% = 0,85; DL: 1% = 1,18; DL: 0,1% = 1,63.

Tabelul 4

Producția la porumb și cartof (1968)

Varianta	g/plantă	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 2/3 ha					
1	116	37,72	100,0	—	Mt
2	118	37,39	99,1	+0,33	0
4	93	30,24	80,1	−7,48	000
6	91	29,59	78,4	−8,13	000
8	97	31,54	83,6	−6,18	000
10	87	28,29	75,0	−9,43	000
12	87	28,29	75,0	−9,43	000
Tuberculi cartof la 1/3 ha					
2	276	44,87	114,0	5,53	0
3	242	39,34	100,0	—	Mt
4	303	49,26	113,0	5,69	× × ×
5	268	43,57	100,0	—	Mt
6	353	57,39	108,6	4,55	× ×
7	325	52,84	100,0	—	Mt
8	253	41,13	100,8	0,32	0
9	251	40,81	100,0	—	Mt
10	406	66,05	105,1	3,25	× ×
11	386	62,76	100,0	—	Mt
12	252	40,97	106,7	2,60	0
13	236	38,37	100,0	—	Mt

DL: 5 % = 1,08; DL: 1% = 1,50; DL: 0,1% = 2,07.

Tabelul 5

Producția la porumb și cartof (media 1966...1968)

Varianta	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 2/3 ha				
1	29,61	100,0	—	
2	28,45	96,0	−1,16	0
4	25,77	87,0	−3,84	00
6	25,88	87,4	−3,73	00
8	24,60	79,0	−5,01	000
10	23,70	80,0	−5,91	000
12	23,38	78,9	−6,23	000
Tuberculi cartof la 1/3 ha				
2	57,39	119,9	9,53	× ×
3	47,85	—	—	Mt
4	63,62	115,44	8,51	×
5	55,11	—	—	Mt
6	63,68	108,20	4,83	0
7	58,85	—	—	Mt
8	51,81	109,39	4,45	0
9	47,36	—	—	Mt
10	69,63	109,91	6,28	0
11	63,35	—	—	Mt
12	61,51	109,02	5,09	0
13	56,42	—	—	Mt

DL: 5% = 3,65; DL: 1% = 4,98; DL: 0,1% = 6,78.

Tabelul 6

Producția la porumb și cartof (1968)

Varianta	g/plantă	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 1/2 ha					
1	116	28,17	100,0	—	Mt
2	109	26,47	93,9	−1,70	00
4	113	27,44	97,4	−0,70	0
6	115	27,93	99,1	−0,24	0
8	115	27,93	99,1	−0,24	0
10	112	27,20	96,5	−0,97	0
12	111	26,96	95,7	−1,21	0
Tuberculi cartof la 1/2 ha					
2	263	63,88	108,6	5,10	× × ×
3	242	58,78	100,0	—	Mt
4	325	79,27	121,7	14,18	× ×
5	268	65,09	100,0	—	Mt
6	365	88,65	112,3	9,71	× × ×
7	325	78,94	100,0	—	Mt
8	278	67,52	110,9	6,66	× × ×
9	251	60,86	100,0	—	Mt
10	413	100,31	106,9	6,56	× × ×
11	386	93,75	100,0	—	Mt
12	284	68,98	120,3	11,66	× × ×
13	236	57,32	100,0	—	Mt

DL: 5% = 1,44; DL: 1% = 2,00; DL: 0,1% = 2,76.

Tabelul 7

Producția la porumb și cartof (1968)

Varianta	q/plantă	q/ha	Față de cultura pură %	Diferența q	Semnificația
Boabe porumb la 1/3 ha					
1	116	18,86	100,0	—	Mt
2	108	17,56	93,1	−1,30	0
4	112	18,21	96,5	−0,65	0
6	114	18,53	98,2	−0,33	0
8	113	18,37	97,4	−0,49	0
10	115	18,69	99,1	−0,17	0
12	113	18,37	97,4	−0,49	0
Tuberculi cartof la 2/3 ha					
2	257	83,57	106,2	4,88	×
3	242	78,69	100,0	—	Mt
4	330	107,32	121,9	20,17	× ×
5	268	87,15	100,0	—	Mt
6	382	124,22	117,5	18,53	× × ×
7	325	105,69	100,0	—	Mt
8	283	92,03	112,7	10,41	× × ×
9	251	81,62	100,0	—	Mt
10	387	125,85	100,2	0,33	0
11	386	125,52	100,0	—	Mt
12	258	83,90	109,3	7,16	× ×
13	236	76,74	100,0	—	Mt

DL: 5% = 1,51; DL: 1% = 2,09; DL: 0,1% = 2,89.

bune credem că se obţin la proporţia de o plantă porumb şi una cartof, deoarece plantele folosesc mai bine lumina şi substanţele nutritive din sol.

Comparînd recoltele obţinute la cele şase soiuri în cultură pură, constatăm că în zona unde s-a experimentat, producţiile cele mai mari s-au înregistrat la soiurile Bucur şi Braşovean. F. Canţer [3] obţine bune rezultate, în condiţiile de silvostepă din Moldova, tot cu aceleaşi soiuri.

Controlînd mărimea tuberculilor şi conţinutul lor în amidon nu se constată diferenţe între recolta obţinută în cultura pură şi plantele intercalate. La porumbul intercalat recolta, de asemenea, nu prezintă deosebiri importante din punct de vedere calitativ, faţă de cultura pură.

5. Concluzii

1. În condiţiile de silvostepă din partea centrală a Moldovei, pe teren neirigat, porumbul HD-208, cultivat intercalat cu cartoful, dă producţii mai mici cu 4...21,1% faţă de cultura pură.

2. Cartoful cultivat intercalat cu porumbul dă producţii mai mari decît în cultură pură. Sporuri mai mari de recoltă se obţin la soiurile timpurii Pierwiosnek şi Irish-Cobler şi ele depăşesc producţiile din cultura pură cu 19,9% şi respectiv 15,4%.

3. Producţiile cele mai bune de porumb şi cartof se obţin la proporţia o plantă porumb şi o plantă cartof.

4. Recoltele obţinute la porumb şi cartof, în cultură intercalată, nu se deosebesc, din punct de vedere calitativ, de recoltele obţinute în cultură pură.

5. Soiurile Bucur şi Braşovean au dat cele mai bune rezultate în cultura pură.

Primită la 11 IV 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de combaterea eroziunii solului şi agricultură

BIBLIOGRAFIE

1. Alpi A., *L'impego dei fogli di plastica nella coltura della patata.* Riv. Ortoflorofruttic. ital., (1), 1966, *91.*
2. Baldy Gh., *Cultures associées et productivé de l'eau.* Ann. agron., 1963, *4.*
3. Canţer F., *Cercetări experimentale la cartof în condiţiile de silvostepă din Moldova.* Teză de doctorat, Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 1969.
4. Crocioni A., *Rilievi sulla consociazione della patata con girasole e granoturco e sulla reciproche influenze fra le piante consociate.* Annali della sperimentazione agraria, 1951, V, *3.*
5. Edmond J. B., Sem T. L., Andrews F. S., *Fundamentals of Horticulture.* New York, 1964.
6. Săvulescu T. şi colaboratori, *Porumbul. Studiu monografic.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1957.
7. * * * *Dezvoltarea agriculturii în R.P.R.* Direcţia centrală de statistică, Buc., 1965.

LA CULTURE INTERCALÉE DE LA POMME DE TERRE AVEC LE MAÏS

(Résumé)

Les expériences effectuées dans les conditions de sylvosteppe de la partie centrale de la Moldavie, montrent que le maïs HD-208 cultivé intercalé avec la pomme de terre donne des productions plus basses avec 4 ... 21,1% par rapport à la culture pure.

La pomme de terre cultivée intercalée avec le maïs donne des productions plus grandes que dans la culture pure. Pour les espèces précoces de Pierwiosnek et Irish-Cobler on obtient les plus grandes récoltes en réalisant une augmentation de 19,9% et respectivement de 15,4% en moyenne.

Les meilleurs productions sont obtenues à la proportion d'une plante de maïs et d'une plante de pomme de terre.

Les récoltes obtenues pour le maïs et pour la pomme de terre par la culture intercalée, ne diffèrent pas au point de vu calitatif de celles obtenues par la culture pure.

Explications des figures

Fig. 1. — La production de maïs et de pomme de terre (2 : 1) — 1966 (g/plante).
Fig. 2. — La production de maïs et de pomme de terre (2 : 1) — 1967 (g/plante).
Fig. 3. — La production de maïs et de pomme de terre (2 : 1) — 1968 (g/plante).
Fig. 4. — La production de maïs et de pomme de terre (1 : 1) — 1968 (g/plante).
Fig. 5. — La production de maïs et de pomme de terre (1 : 2) — 1968 (g/plante).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECŢIA III

ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ III

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА. ЭЛЕКТРОНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION III

ELECTRICAL ENGINEERING. ELECTRONICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C.Z. 537.311.33

ASUPRA UNUI CAZ PARTICULAR AL EFECTULUI MAGNETOREZISTIV LA SEMICONDUCTOARE

DE

V. PETRESCU, TRAIAN BALAN, M. CREŢU şi PAUL GAVRILESCU

Comunicare prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Timişoara, din 8—10 mai 1968

1. Introducere

Lucrarea de faţă cuprinde o serie de observaţii ale autorilor asupra fenomenului magnetorezistiv la semiconductoarele cu germaniu româneşti.

Creşterea rezistenţei electrice a anumitor materiale conductoare (bismut) sau semiconductoare (germaniu, stibiură de indiu ş.a.) a fost observată încă de la începutul sec. XX şi denumită *efect magnetorezistiv* sau efect Gauss.

Literatura prezintă pe larg amănunte referitoare la efectul magnetorezistiv la germaniu şi alte materiale, studiindu-l în special pe plăcuţe subţiri, arătîndu-se că variaţia rezistenţei plăcuţei de germaniu, de exemplu la introducerea ei într-un cimp magnetic, are drept cauză modificarea conductivităţii electrice a purtătorilor de sarcină electrică. Se mai pune în evidenţă o dependenţă strînsă a caracteristicilor magnetorezistive de forma şi dimensiunile geometrice ale semiconductorului, denumită efectul magnetorezistiv *geometric*.

Această variaţie a rezistenţei cu inducţia poate fi exprimată sub formă analitică, care se dovedeşte a fi deosebit de complicată; de aceea se dau deobicei curbele experimentale de variaţie, $R = f(B)$. Relaţia analitică în acest caz se scrie sub forma:

$$R_B = R_0(1 + kB^n), \quad n > 0,$$

unde: R_0 — rezistenţa iniţială a semiconductorului la $B = 0$, k, n — constante de diferite valori, funcţie de mai mulţi parametri fizici sau geometrici.

În anul 1960, H. A. Kampf [3] arată că şi tranzistorii cu germaniu prezintă efect magnetorezistiv.

Datorită răspîndirii reduse a plăcuţelor de germaniu, a prelucrării lor greoaie, a influenţei formei şi dimensiunilor, lor am urmărit să înlocuim aceste elemente cu un altul, mai simplu, şi anume cu diode semiconductoare cu germaniu, care aşa cum se va arăta în cele ce urmează, au caracteristici asemănătoare plăcuţelor de germaniu putînd să le înlocuiască cu succes.

2. Partea experimentală

Metoda de lucru este cea generală şi indicată în literatura de specialitate. În întrefierul unui electromagnet, alimentat în c.c. de la un redresor de 12 V şi 100 A, tip Electrotehnica, s-au introdus diodele a căror rezistenţă urmează să fie cercetată (fig. 1). Aici *1* reprezintă alimentarea electromagnetului, *2* — electromagnetul, *3* — dioda, *4* — miliampermetru, *5* — punte Wheatstone, *6* — alimentarea punţii.

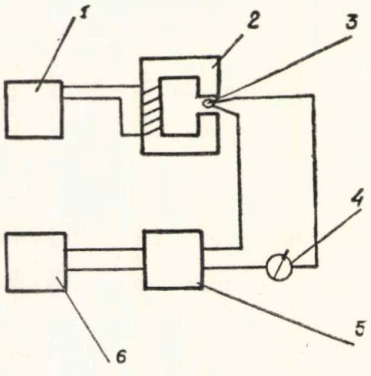


Fig. 1

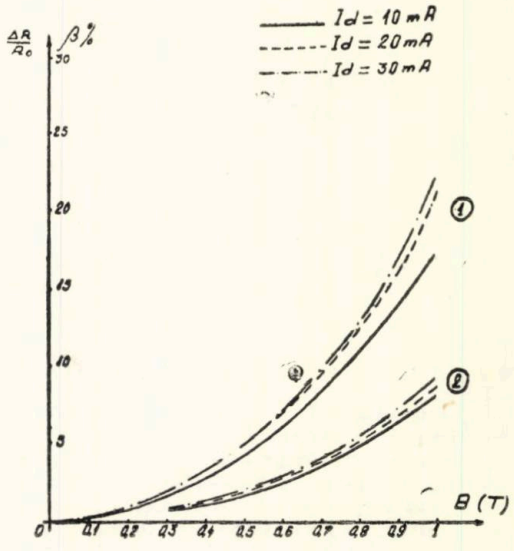


Fig. 2

Rezistenţa diodelor este măsurată cu o punte de precizie Chauvin-Arnoux, la care s-a urmărit crearea unor condiţii de sensibilitate maximă. Indicatorul de nul este un galvanometru de tip ГМП cu rezistenţa interioară R_1=298 Ω şi sensibilitatea s_i = 2 div/1μA. Pe braţul punţii se află şi un miliampermetru Metra, de rezistenţă cunoscută cu precizie, pentru a se putea separa creşterea efectivă de rezistenţă a diodei la diferite mărimi ale curentului de alimentare. În întrefierul electromagnetului, inducţia se măsoară cu un gaussmetru cu sondă Hall, de tip Metra.

Variaţia inducţiei în întrefier se realizează prin variaţia curentului de alimentare al electromagnetului. Domeniul de cercetare experimentală a fost fixat pentru valori ale inducţiei cuprinse între 0 şi 1,2 T.

Diodele încercate au fost de tipul EFD-111, EFD-112, EFD-113. Din fiecare tip s-au încercat cîte 20 diode alese arbitrar dintr-un lot numeros. Fiecare grup de diode de acelaşi tip s-a împărţit în trei subgrupe, funcţie de rezistenţa de conducţie la curentul admisibil de 20 mA (conform catalogului I.P.R.S.). Fiecare diodă a fost studiată la variaţia curentului de

conducţie între limitele $0{,}3 \ldots 1{,}5\, I_{ad}$ avînd în vedere că supracurentarea în anumite limite nu dăunează mult asupra securităţii diodelor. Variaţia rezistenţei funcţie de inducţia magnetică poate fi urmărită în tabelele de rezultate experimentale, precum şi în curbele de variaţie $\beta = f_1(B)$ reprezentate în fig. 2 şi 3, unde $\beta = \Delta R/R_0$, cu: ΔR — variaţia rezistenţei faţă de R_0, R_0 — valoarea iniţială a rezistenţei la curentul nominal şi $B = 0$.

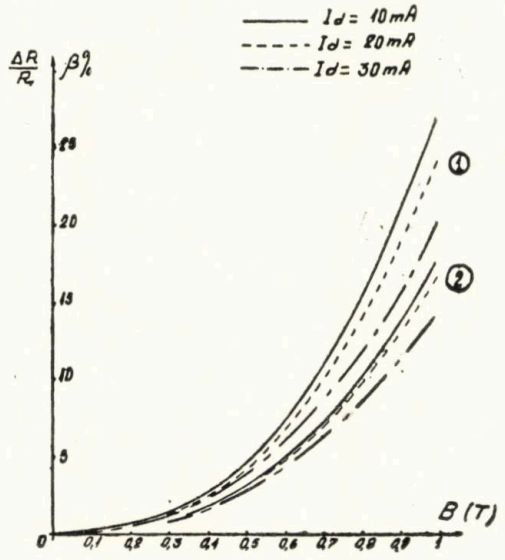


Fig. 3

Tabelul 1

EFD-113 *sgr. III (rezistenţă directă mare)*

B Gs	$I = 10$ mA, $R_0 = 101{,}1\ \Omega$			$I = 20$ mA, $R_0 = 85{,}3\ \Omega$			$I = 30$ mA, $R_0 = 72{,}2\ \Omega$		
	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %
1 000	101,3	0,2	0,2	85,5	0,25	0,3	72,4	0,31	0,3
2 000	101,9	0,81	0,8	86,11	0,81	0,95	72,88	0,68	0,95
3 000	102,8	1,72	1,7	87,0	1,7	2,0	73,55	1,45	2,0
4 000	103,9	2,8	2,75	88,1	2,8	3,28	74,5	2,4	3,3
5 000	105,35	4,25	4,2	89,5	4,2	4,95	75,7	3,6	5,0
6 000	107,25	6,15	6,1	91,4	6,1	7,1	77,3	5,2	7,2
7 000	109,5	8,5	8,4	93,6	8,3	9,7	79,1	7,0	9,8
8 000	112,3	11,3	11,1	96,0	10,7	12,5	81,4	9,3	12,9
9 000	115,6	14,6	14,4	99,3	14,0	16,3	84,3	12,2	17
10 000	118,8	17,7	17,5	103,8	18,5	21,6	88,2	16,1	22,4

Tabelul 2

EFD-111 *sgr. III* (*rezistență directă mare*)

B Gs	$I = 10$ mA, $R_0 = 107\ \Omega$			$I = 20$ mA, $R_0 = 89{,}8\ \Omega$			$I = 30$ mA, $R_0 = 76\ \Omega$		
	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %
1 000	107,1	0,1	0,1	89,92	0,12	0,14	76,11	0,11	0,14
2 000	107,3	0,3	0,3	90,15	0,35	0,39	76,4	0,3	0,4
3 000	107,8	0,8	0,77	90,6	0,8	0,9	76,69	0,7	0,92
4 000	108,7	1,7	1,5	91,3	1,5	1,68	77,3	1,3	1,7
5 000	110	3,0	2,8	92,5	2,7	3,0	78,3	2,3	3,0
6 000	111,65	4,65	4,35	94,1	4,3	4,8	79,7	3,7	4,9
7 000	113,6	6,6	6,15	96,0	6,2	6,9	81,5	5,5	7,2
8 000	116,1	9,1	8,5	99,4	8,6	9,6	83,6	7,6	10,0
9 000	119,1	12,1	11,0	102,6	11,8	13,8	86,5	10,5	13,5
10 000	126,5	15,5	14,5	106,5	15,0	16,7	89,6	13,6	17,9

Tabelul 3

EFD-112 *sgr. I* (*rezistență directă mică*)

B Gs	$I = 10$ mA, $R_0 = 74{,}5\ \Omega$			$I = 20$ mA, $R_0 = 63{,}6\ \Omega$			$I = 30$ mA, $R_0 = 53{,}3\ \Omega$		
	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %
1 000	74,57	0,07	0,1	63,7	0,09	0,15	53,4	0,1	0,2
2 000	74,8	0,3	0,4	63,98	0,38	0,6	53,67	0,37	0,7
3 000	75,0	0,52	0,7	64,11	0,51	0,8	53,78	0,48	0,9
4 000	75,38	0,88	1,1	64,36	0,76	1,8	54,0	0,7	1,3
5 000	75,85	1,35	1,8	64,8	1,2	2,3	54,8	1,1	2,1
6 000	76,5	2	2,65	65,35	1,75	2,78	54,8	1,5	2,9
7 000	77,2	2,7	3,65	66,1	2,5	3,9	55,5	2,2	4,1
8 000	78,1	3,6	2,8	67	3,4	5,3	56,2	2,9	5,5
9 000	79,3	4,8	6,45	68	4,4	6,9	57,2	3,9	7,4
10 000	80,1	6,1	8,2	69,2	6,6	8,8	58,3	5,0	9,35

Tabelul 4

EFD-112 *sgr. II* (*rezistență directă mare*)

B Gs	$I = 10$ mA, $R_0 = 112\ \Omega$			$I = 20$ mA, $R_0 = 93{,}7\ \Omega$			$I = 30$mA, $R_0 = 79{,}6\ \Omega$		
	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %	R Ω	ΔR Ω	$\Delta R/R_0$ %
1 000	112,17	0,17	0,15	93,88	0,18	0,19	77,78	0,18	0,23
2 000	112,52	0,52	0,46	94,25	0,55	0,56	80,10	0,5	0,615
3 000	113,3	1,30	1,15	94,27	1,17	1,25	80,72	1,12	1,4
4 000	114,5	2,50	2,2	95,95	2,25	2,4	81,6	2,0	2,6
5 000	116,4	4,40	3,90	97,3	3,6	4,2	83,2	3,6	4,5
6 000	118,7	6,67	5,95	100,1	6,4	6,8	85,3	5,7	7,15
7 000	121,5	9,5	8,45	103,0	9,30	9,9	88,1	8,5	10,7
8 000	125,2	13,2	11,8	106,7	13,0	13,9	91,1	12,2	15,3
9 000	129,1	17,1	15,3	111,5	17,8	19,0	96,4	16,8	21,0
10 000	135,1	23,1	20,3	116,4	22,7	24,3	101,2	21,6	27,2

3. Concluzii

Din studiul rezultatelor experimentale obţinute se pot trage următoarele concluzii:

1. Toate diodele semiconductoare cu germaniu studiate prezintă efect magnetorezistiv. Dintre diodele alese pentru experimentare tipul EFD-112 prezintă un efect magnetorezistiv mai pronunţat.

2. Din cele 20 diode alese în fiecare caz, există un număr de 7...8, adică circa 35%, care prezintă acest fenomen mai pronunţat. Cea mai sigură localizare a acestor diode o constituie măsurarea rezistenţei directe, cele care au rezistenţă directă mare prezintă şi efect magnetorezistiv mai pronunţat (în cazul nostru cele din subgrupa III). Acest efect ajunge pentru unele din ele la 30%, pentru inducţia de 1 T, ceea ce le apropie simţitor de caracteristicile plăcuţelor de germaniu pur.

3. Variaţia efectului magnetorezistiv funcţie de curentul direct este destul de puternică. Între 0,3...1 I_{ad} variaţia nu este chiar atît de pronunţată, dar pentru 1,5 I_{ad} are loc o variaţie sensibilă a rezistenţei funcţie de inducţie, ceea ce arată că la utilizări practice este preferabil să se utilizeze diodele la valori limite ale curentului.

4. Prin încercări repetate s-a ajuns la concluzia că datele sînt reproductibile şi stabile în timp. Efectul magnetocaloric nu a influenţat rezultatele experimentale.

5. Prin compararea rezultatelor experimentale cu cele obţinute la plăcuţele de germaniu, se poate observa că rezultatele sînt extrem de apropiate. Larga împrăştiere a modului de variaţie a rezistenţei directe, forma constructivă dificil de apreciat a pastilelor de germaniu din diode, sînt cauze care duc la neuniformitatea rezultatelor, aproape fiecare diodă prezentînd alt coeficient de variaţie a rezistenţei cu inducţia.

6. Din curbele experimentale se observă cu uşurinţă că peste valoarea 4 000 Gs, curba se poate aproxima cu o dreaptă. Acest rezultat are importanţă practică, diodele putînd fi utilizate în tehnica măsurătorilor, avînd indicaţie liniară.

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de măsuri şi maşini electrice

BIBLIOGRAFIE

1. Grün U., Boer Fr., Metrol. apl., 1966, **13**, *11*, p. 520.
2. Денисов Ю. Н., Ивашкевич С. А., Приборы и техника эксперимемнта, 1964, *6*, стр. 125—130.
3. Kampf H. A., Electronic Ind., 1960, **17**, *71*.
4. Fränkel D., Metrol. apl., 1966, **13**, *11*, p. 513.
5. Денисов Ю. Н., Ивашкевич С. А., *О влиянии магнитного поля на характеристики полупроводниковых диодов и периодов*. Препринт, ОИЯИ, Дубна, 1962.

ÜBER DAS GAUSSEFFEKT BEI EINIGEN RUMÄNISCHEN HALBLEITERDIODEN

(Zusammenfassung)

Betrachtend die Ersetzung der Germaniumfeldplatten mit Elementen, die leicht erreichbar sind, werden die Eigenschaften als magnetische Widerstände einiger rumänischen Halbleiterdioden aus Germanium hervorgehebt.

Die quantitativen Ergebnisse näheren sich zu denen, die man mit den Feldplatten, erhält.

Es wird ebenfalls gezeigt, dass in bestimmten Grenzen der magnetischen Induktion, ein lineares Gausseffekt, der sehr wichtig für die Messtechnik ist, erscheint.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 621.318.4 ; 621.319.5 ;
621.3.025.018.3

BOBINE ŞI CONDENSATOARE LINIARE CU PIERDERI ÎN REGIM PERMANENT PERIODIC NESINUSOIDAL

DE

HUGO ROSMAN

1. Introducere

În ultima vreme se manifestă tendinţa de a caracteriza elementele *reale* (cu pierderi) ale circuitelor liniare sau neliniare liniarizate, în diverse regimuri permanente, printr-un parametru *unic*. Astfel, în regim permanent sinusoidal s-au introdus noţiunile de *permitivitate complexă* — în cazul condensatoarelor cu pierderi şi *permeabilitate magnetică complexă* — în cel al bobinelor cu pierderi (de ex. [1]).

Scopul acestei Note este de a defini astfel de parametri în cazul cînd elementul cu pierderi (bobină sau condensator) este excitat în regim permanent de un semnal periodic nesinusoidal.

2. Metoda simbolică de studiu a regimurilor permanente periodice nesinusoidale în circuite liniare

Regimul permanent al circuitelor liniare excitate de o tensiune de forma:

$$u(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (U'_k \cos k\omega t + U''_k \sin k\omega t) \tag{1}$$

poate fi studiat printr-un procedeu simbolic analitic preconizat de B. A. Rozenfeld [2].

Acest procedeu se bazează pe ataşarea pe lîngă fiecare mărime periodică nesinusoidală (funcţie original) de forma (1), a unei mărimi hipercomplexe (funcţie imagine) :

$$\hat{U} = \sum_{k=0}^{\infty} (1_k U'_k + j_k U''_k), \tag{2}$$

funcţiile 1_k, j_k fiind ortonormate.

Introducînd în spaţiul vectorial al mărimilor $\hat{U}$ produsul vectorial, asociativ şi distributiv (faţă de adunare), spaţiul vectorial dotat cu o astfel de înmulţire este un spaţiu

Hilbert. Algebra construită în acest mod este comutativă, reprezentînd o sumă directă a corpului numerelor reale (generat de 1_0) și a mulțimii infinit numărabile de corpuri de numere complexe (generate de perechea de elemente 1_k, j_k).

Elementul unitate al algebrei este:

$$\sum_{k=0}^{\infty} 1_k = 1, \tag{3}$$

tabela de înmulțire fiind:

$$1_k^2 = 1_k,\ j_k^2 = -1_k,\ 1_k j_k = j_k 1_k = j_k,\ 1_k j_l = j_l 1_k = 1_k 1_l = j_k j_l = 0,\quad (k \neq l). \tag{4}$$

Avantajul esențial al acestui procedeu îl constituie posibilitatea de a algebriza, în ceea ce privește funcțiile imagine, operațiile de derivare și integrare în raport cu timpul relative la funcțiile original. Anume, derivatei în raport cu timpul a unui semnal de forma (1) îi corespunde, în algebra funcțiilor imagine, multiplicarea cu operatorul hipercomplex:

$$\hat{d} = \sum_{k=0}^{\infty} j_k\, k\omega. \tag{5}$$

3. Bobine liniare cu pierderi

Se consideră o bobină ideală (fig. 1 *a*) alimentată sub o tensiune de forma (1). Aplicînd, în valori instantanee, legea lui Ohm generalizată se obține ecuația

$$u = L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}, \tag{6}$$

sau sub formă simbolică

$$\hat{U} = \hat{d}L\hat{I}. \tag{7}$$

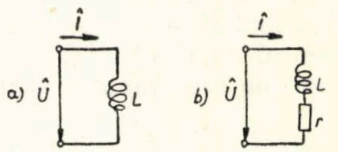


Fig. 1.

Ținînd seama de expresia (5) precum și de faptul că

$$L = \mu_r' L_0, \tag{8}$$

unde L_0 reprezintă inductivitatea geometrică (în aer) iar μ_r' — permeabilitatea magnetică relativă elastică (conservativă), ecuația (7) devine:

$$\hat{U} = \sum_{k=0}^{\infty} j_k\, k\omega L_0 \mu_r'(k\omega)\, \hat{I}. \tag{9}$$

În relația (9) funcția $\mu_r'(k\omega)$ pune în evidență dispersia permeabilității magnetice relative elastice.

În cazul unei bobine cu pierderi, adoptînd schema echivalentă reprezentată în fig. 1 *b*, ecuația furnizată de legea lui Ohm generalizată este, în valori instantanee:

$$u = ri + L\frac{di}{dt}, \tag{10}$$

sau sub formă simbolică:

$$\hat{U} = (r + \hat{d}L)\,\hat{I}. \tag{11}$$

Această ecuație poate fi scrisă și sub forma echivalentă:

$$\hat{U} = \hat{d}\left(\frac{r}{L_0}\hat{d}^{-1} + \mu_r'\right) L_0 \hat{I}, \tag{12}$$

unde s-a ținut seama de (8), iar

$$\hat{d}^{-1} = -\sum_{k=0}^{\infty} \frac{j_k}{k\omega}. \tag{13}$$

Deoarece în baza relației (3):

$$\mu_r' = \sum_{k=0}^{\infty} 1_k\, \mu_r'(k\omega) \tag{14}$$

și notînd cu

$$\mu_r''(k\omega) = \frac{1}{k\omega L_0} \tag{15}$$

permeabilitatea magnetică relativă vîscoasă (de atenuare), ecuația (12) devine în cele din urmă de forma:

$$\hat{U} = \hat{d}L_0\,\hat{\mu}_r\,\hat{I}, \tag{16}$$

analogă ecuației (7), a unei bobine ideale, în care expresia:

$$\hat{\mu}_r = \sum_{k=0}^{\infty} [1_k \mu_r'(k\omega) - j_k \mu_r''(k\omega)] \tag{17}$$

poate fi denumită *permeabilitate magnetică relativă hipercomplexă.*

Aici funcția $\mu_r''(k\omega)$ pune în evidență absorbția permeabilității magnetice relative vîscoase.

În acest mod este posibilă caracterizarea unei bobine cu pierderi, liniară, în regim permanent periodic nesinusoidal, printr-un parametru unic, fapt deosebit de avantajos în analiza circuitelor conținînd astfel de elemente. În plus, componentele permeabilității magnetice relative hipercomplexe permit să se pună în evidență dispersia permeabilității relative elastice și absorbția permeabilității relative vîscoase.

3. Condensatoare liniare cu pierderi

În fig. 2 *a* este reprezentată schema unui condensator ideal alimentat sub o tensiune periodică nesinusoidală de forma (1). Curentul este dat de:

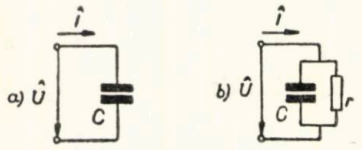


Fig. 2.

$$i = C\frac{du}{dt}, \tag{18}$$

sau sub formă simbolică:

$$\hat{I} = \hat{d}C\hat{U}. \tag{19}$$

Or

$$C = \varepsilon_r' C_0, \tag{20}$$

unde C_0 reprezintă capacitatea geometrică (în aer) iar ε_r' — permitivitatea relativă elastică (conservativă); ținînd seama în plus de (5), relația (19) devine:

$$\hat{I} = \sum_{k=0}^{\infty} j_k\, k\omega C_0 \varepsilon_r'(k\omega)\, \hat{U}. \tag{21}$$

Funcția $\varepsilon_r'(k\omega)$ pune în evidență dispersia permitivității relative elastice.

În cazul cînd condensatorul are pierderi și se adoptă schema echivalentă reprezentată în fig. 2 *b*, aplicînd teorema de curenți a lui Kirchhoff se obține ecuația:

$$i = \frac{u}{r} + C\frac{du}{dt}, \tag{22}$$

sau sub formă simbolică

$$\hat{I} = \left(\frac{1}{r} + \hat{d}C\right)\hat{U}. \tag{23}$$

Ecuația (23) poate fi scrisă și sub forma:

$$\hat{I} = \hat{d}\left(\frac{1}{r\,C_0}\hat{d}^{-1} + \varepsilon_r'\right) C_0\, \hat{U}, \tag{24}$$

unde s-a ținut seama de (20).

Relația (3) permite să se scrie permitivitatea elastică sub forma:

$$\varepsilon_r' = \sum_{k=0}^{\infty} 1_k\, \varepsilon_r'(k\omega). \tag{25}$$

Se notează cu

$$\varepsilon_r''(k\omega) = \frac{1}{\omega C_0 r} \tag{26}$$

permitivitatea relativă vîscoasă (de atenuare). În baza relațiilor (25) și (26) și ținînd seama de (13) ecuația (24) devine:

$$\hat{I} = \hat{d} C_0 \hat{\varepsilon}_r \hat{U}, \tag{27}$$

analogă ecuației (19), a unui condensator ideal.

Expresia

$$\hat{\varepsilon}_r = \sum_{k=0}^{\infty} [1_k \varepsilon_r'(k\omega) - j_k \varepsilon_r''(k\omega)] \tag{28}$$

reprezintă *permitivitatea relativă hipercomplexă*, funcția $\varepsilon_r''(k\omega)$ punînd în evidență absorbția permitivității relative vîscoase.

Rezultatele obținute în acest paragraf puteau fi obținute și pe cale directă ținînd seama de faptul că schemele din fig. 1*b* și 2*b* se corespund prin dualitate.

Ca și în cazul bobinelor liniare cu pierderi, procedeul expus în acest paragraf permite caracterizarea unui condensator liniar cu pierderi, în regim permanent periodic nesinusoidal, printr-un parametru unic. Componentele acestuia pun în evidență dispersia permitivității relative elastice și absorbția permitivității relative vîscoase.

4. Concluzii

1. Bobinele și condensatoarele liniare cu pierderi pot fi caracterizate în regim permanent periodic nesinusoidal printr-un parametru unic — permeabilitate magnetică hipercomplexă, respectiv permitivitate hipercomplexă.

2. Componentele acestui parametru pun în evidență fenomenul de dispersie și absorbție la diferitele frecvențe ale armonicilor tensiunii aplicate la bornele elementului cu pierderi.

Primită la 6 II 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de electrotehnică și măsuri electrice

BIBLIOGRAFIE

1. Hippel A. R., *Dielectrics and Waves*. J. Wiley a. Sons, N.Y., Chapman a. Hall, London, 1954, (part **I**, § **1**).
2. Розенфельд Б. А., Тр. сем. векг. и теиз. ан., 1949, **7**, стр. 381—387.

BOBINES ET CONDENSATEURS À PERTES EN RÉGIME PERMANENT PÉRIODIQUE NONSINUSOÏDAL

(Résumé)

On définit, à l'aide d'une méthode symbolique proposée par B. A. Rozenfeld [2], la *perméabilité magnétique hypercomplexe* et la *permittivité hypercomplexe*. Ces paramètres sont capables de caractériser les bobines, respectivement les condensateurs à pertes, en régime permanent périodique monsinusoïdal.

Les composantes de ces paramètres mettent en évidence le phénomène de dispersion et d'absorbtion pour différentes fréquences des harmoniques de la tension appliquée au bornes de l'élément réel (à pertes).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C.D. 512.83

FORMULES D'APPROXIMATION ET D'INTERPOLATION PAR POLYNÔMES OBTENUES À L'AIDE DU DÉTERMINANT VANDERMONDE

PAR

TRAIAN GIOSAN et M. VOICU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytehnique de Cluj, le 22—24 décembre 1969

1. Introduction

Les méthodes d'approximation ou interpolation par des polynômes des fonctions empiriques connues sous forme graphique on bien données sous forme de tableaux numériques admettent un traitement systématique si l'on emploie des déterminants du type Vandermonde.

Le but de cette Notre est d'étudier les modalités dont on peut introduire le déterminant Vandermonde et de faire ressortir l'utilité de son emploi dans les problèmes d'approximation ou interpolation par des polynômes.

2. Formules d'approximation et interpolation

Soit connue une fonction empirique, donnée sous forme graphique ou d'un tableau numérique, qu'on doit approximer par le polynôme

$$y=a+bx+cx^2+\ldots \tag{1}$$

et qui doit satisfaire les coordonnées (x_1, y_1), (x_2, y_2), ... ,(x_n, y_n).

On forme avec les abscisses de ces points un déterminant Vandermonde v_n d'ordre n, bordé par une ligne qui contient l'elément y et les ordonnées $y_1, y_2, \ldots, y_n$, c'est-à-dire

$$(1) \qquad \Delta = \begin{vmatrix} y & 1 & x & x^2 & x^3 \dots x^{n-1} \\ y_1 & 1 & x_1 & x_1^2 & x_1^3 \dots x_1^{n-1} \\ y_2 & 1 & x_2 & x_2^2 & x_2^3 \dots x_2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \quad \cdot \\ y_n & 1 & x_n & x_n^2 & x_n^3 \dots x_n^{n-1} \end{vmatrix}.$$

Le determinant v_n admet un developpement adéquat pour les calculs qui suivent [2], [3], c'est-à-dire

$$(3) \qquad \begin{aligned} v_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = (x_2 - x_1)(x_3 - x_1) \dots (x_n - x_1) \times \\ \times (x_3 - x_2) \dots (x_n - x_2) \times \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \times (x_n - x_{n-1}). \end{aligned}$$

En developpant le déterminant Δ d'après la première ligne, dans l'hypothèse que $\Delta = 0$, l'on obtient le polynôme

$$(4) \qquad y = \frac{1}{\Delta_{11}} \sum_1^n (-1)^{k+1} \Delta_{1,k+1} x^{k-1}.$$

Dans cette relation $\Delta_{11} = v_n$.

S'il faut obtenir une formule d'interpolation, on developpe le déterminant $\Delta = 0$ d'après la première colonne, c'est-à-dire :

$$(5) \qquad y = \frac{1}{\Delta_{11}} \sum_1^n (-1)^{k+1} \Delta_{k+1,1} y_k.$$

Exemples

Pour des intervalles différentes mais suffisamment petites on peut considérer seulement les trois premiers termes du polynôme d'aproximation, c'est-à-dire :

$$(6) \qquad y = a + bx + cx^2$$

avec les coordonnées (x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3).

On peut former le determinant :

$$(7) \qquad \Delta = \begin{vmatrix} y & 1 & x & x^2 \\ y_1 & 1 & x_1 & x_1^2 \\ y_2 & 1 & x_2 & x_2^2 \\ y_3 & 1 & x_3 & x_3^2 \end{vmatrix}.$$

En développant d'après la première ligne, pour $\Delta = 0$, on obtient :

$$(8) \qquad y = \frac{1}{\Delta_{11}} (\Delta_{12} - \Delta_{13} x + \Delta_{14} x^2),$$

où

$$\Delta_{11} = \begin{vmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 1 & x_2 & x_2^2 \\ 1 & x_3 & x_3^2 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{12} = \begin{vmatrix} y_1 & x_1 & x_1^2 \\ y_2 & x_2 & x_2^2 \\ y_3 & x_3 & x_3^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_2 & x_2^2 \\ x_3 & x_3^2 \end{vmatrix} y_1 - \begin{vmatrix} x_1 & x_1^2 \\ x_3 & x_3^2 \end{vmatrix} y_2 + \begin{vmatrix} x_1 & x_1^2 \\ x_2 & x_2^2 \end{vmatrix} y_2 = v_3^{11} y_1 - v_3^{21} y_2 + v_3^{31} y_3$$

et d'une manière analogue

$$\Delta_{13} = v_3^{12} y_1 - v_3^{22} y_2 + v_3^{32} y_3 \text{ et } \Delta_{14} = v_3^{13} y_1 - v_3^{23} y_2 + v_3^{33} y_3.$$

La relation (8) devient donc:

$$(9) \qquad y = \frac{1}{v_4}\left[(v_3^{11} y_1 - v_3^{21} y_2 + v_3^{31} y_3) + (-v_3^{12} y_1 + v_3^{22} y_2 - v_3^{32} y_3) x + (v_3^{13} y_1 - v_3^{23} y_2 + v_3^{33} y_3) x^2\right],$$

où $(-1)^{i+j} v_3^{ij}$ sont des compléments algébriques du déterminant Vandermonde v_3 correspondant à la ligne i et à la colonne j.

D'une manière analogue, on peut écrire pour $n=4$

$$(10) \qquad \begin{aligned} y = \frac{1}{v_4}\,[&(v_4^{11} y_1 - v_4^{21} y_2 + v_4^{31} y_3 - v_4^{41} y_4) + (-v_4^{12} y_1 + v_4^{22} y_2 - v_4^{32} y_3 + v_4^{42} y_4) x + \\ &+ (v_4^{13} y_1 - v_4^{23} y_2 + v_4^{33} y_3 - v_4^{43} y_4) x^2 + (-v_4^{14} y_1 + v_4^{24} y_2 - v_4^{34} y_3 + v_4^{44} y) x^3] \end{aligned}$$

ou, si l'on utilise les relations (4), (5), on obtient:

$$(11) \qquad y = \frac{1}{v_n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i+j} v_n^{ij} y_i x^{j-1}.$$

Mais on observe que $(-1)^{i+j} v_n^{ij}/v_n$ sont les éléments de la matrice inverse $[v_n]^{-1}$ et par conséquent l'équation (11) peut s'écrire sous la forme matricielle;

$$(12) \qquad y = [x^{n-1}][v_n]^{-1}[y_n],$$

où

$$[x^{n-1}] = [1 \quad x \quad x^2 \ldots x^{n-1}], \qquad y_n = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{bmatrix}.$$

Il est évident que la relation (2) peut être employée, selon le cas, en tant que formule d'approximation ou bien d'interpolation.

Étant données les hypothèses $x_k = (k-1)\Delta x$ et $x_1 = 0$, où Δx est un intervalle suffisamment petit, le déterminant (2) devient:

$$\Delta=(\Delta x)^{\frac{n(n-1)}{2}}\begin{vmatrix} y & 1 & x_* & x_*^2 & x_*^3 & \dots & x_*^{n-1} \\ y_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ y_2 & 1 & 1 & 1^2 & 1^3 & \dots & 1^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ y_n & 1 & (n-1) & (n-1)^2 & (n-1)^3 & \dots & (n-1)^{n-1} \end{vmatrix} = 0,$$

où $x_*^k=(x/\Delta x)^k$, $(k=1,2,\dots,n)$, et on écrit alors le polynôme d'approximation pour les abscisses exprimées en valeurs relatives :

$$y=[x_*^{n-1}][v_{*n}]^{-1}[y_n], \tag{14}$$

où

$$v_{*n}=\begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & \dots & 1^{n-1} \\ 1 & 2 & \dots & 2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ 1 & (n-1) & \dots & (n-1)^{n-1} \end{vmatrix}. \tag{15}$$

Cette dernière forme est très commode dans les applications pratiques, si les abscisses choisies sont les mêmes pour un grand nombre de fonctions empiriques, puisque $[v_{*n}]^{-1}$ est unique.

3. Opérations avec les polynômes d'approximation

Soient deux polynômes :

$$y_1=[x^{n-1}][v_n]^{-1}[y_n^1], \tag{16}$$

$$y_2=[x^{n-1}][v]^{n-1}[y_n^2]. \tag{17}$$

Le polynôme somme algébrique est :

$$y=[x^{n-1}][v_n]^{-1}[y_n^1+y_n^2] \tag{18}$$

en vertu de la distributivité du produit de matrices par rapport à la somme.

Pour réaliser le polynôme produit des deux polynômes (16), (17) on définira les matrices :

$$(19)\qquad [y_1]=\begin{bmatrix} y_1\\ 0\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & x\ldots x^{n-1}\\ 0 & 0\ldots 0\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 0 & 0\ldots 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & x_1\ldots x_1^{n-1}\\ 1 & x_2\ldots x_2^{n-1}\\ 1 & x_3\ldots x_3^{n-1}\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 1 & x_n\ldots x_n^{n-1}\end{bmatrix}^{-1}\begin{bmatrix} y_1^1\\ y_2^1\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ y_n^1\end{bmatrix},$$

$$(20)\qquad [y_2]=\begin{bmatrix} y_2\\ 0\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & x\ldots x^{n-1}\\ 0 & 0\ldots 0\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 0 & 0\ldots 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & x_1\ldots x_1^{n-1}\\ 1 & x_2\ldots x_2^{n-1}\\ 1 & x_3\ldots x_3^{n-1}\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 1 & x_n\ldots x_n^{n-1}\end{bmatrix}^{-1}\begin{bmatrix} y_1^2\\ y_2^2\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ y_n^2\end{bmatrix}.$$

On remarque très facilement que le polynôme produit est :

$$y=[y_1]_t[y_2]=[y_1^1 y_2^1\ldots y_n^1]\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1\ldots & 1\\ x_1 & x_2 & x_3\ \ldots & x_n\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\ x_1^{n-1} & x_2^{n-1} & x_3^{n-1}\ldots & x_n^{n-1}\end{bmatrix}^{-1}\times$$

$$(21)\qquad \times\begin{bmatrix} 1 & 0\ldots 0\\ x & 0\ldots 0\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ x^{n-1} & 0\ldots 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & x\ldots x^{n-1}\\ 0 & 0\ldots 0\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 0 & 0\ldots 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & x_1\ldots x_1^{n-1}\\ 1 & x_2\ldots x_2^{n-1}\\ 1 & x_3\ldots x_3^{n-1}\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ \cdot & \cdot\ \ \cdot\\ 1 & x_n\ldots x_n^{n-1}\end{bmatrix}^{1-}\begin{bmatrix} y_1^2\\ y_2^2\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ y_n^2\end{bmatrix},$$

c'est-à-dire

$$(22)\qquad y=[y_n^1]_t[v_n]_t^{-1}[x^{2(n-1)}][v_n]^{-1}[y_n^2],$$

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

où

$$(23)\qquad [x^{2(n-1)}] = \begin{bmatrix} 1 & x \dots x^{n-1} \\ x & x^2 \dots x^n \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ \cdot & \cdot \quad \cdot \\ x^{n-1} & x^n \dots x^{2(n-1)} \end{bmatrix}.$$

D'une manière analogue, le produit de convolution des deux polynômes données (sous la forme (19) et (20)) est :

$$(24)\qquad y_c = [y_1]_t^* [y_2] = [y_n^1]_t [v_n]_t^{-1} [x^{2n-1}] [v_n]^{-1} [y_n^2],$$

où

$$(25)\qquad [x^{2n-1}] = \begin{bmatrix} x & \frac{1}{2!}x^2 & \frac{2!}{2!}x^3 & \dots & \frac{(n-1)!}{n!}x^n \\ \frac{1}{2!}x^2 & \frac{1}{3!}x^2 & \frac{2!}{4!}x^4 & \dots & \frac{(n-1)!}{(n+1)!}x^{n+1} \\ \frac{1}{3!}x^3 & \frac{2!}{4!}x^4 & \frac{2!2!}{5!}x^5 \dots & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \frac{(n-1)!}{n!}x^n & \dots & & & \frac{(n-1)!(n-1)!}{(2n-1)!}x^{2n-1} \end{bmatrix},$$

puisque :

$$(26)\quad x^{i-1} * x^{j-1} = \int_0^x (x-\xi)^{i-1}\,\xi^{j-1}\,d\xi = \frac{(i-1)!\,(j-1)!}{(i+j-1)!}\,x^{i+j-1}, \quad (i,j=1,2,\dots,n).$$

En ce qui concerne la dérivation et l'intégration de tels polynômes il est évident qu'ils peuvent être effectuées à l'aide des relations :

$$(27)\qquad \frac{dy}{dx} = [(n-1)x^{n-2}][v_n]^{-1}[y_n], \qquad (28)\qquad \int_0^x y\,dx = \left[\frac{1}{n}\,x^n\right][v_n]^{-1}[y_n].$$

4. Conclusions

Les formules d'approximation ou d'interpolation basées sur l'emploi des déterminants Vandermonde présentent un avantage essentiel, à savoir la manière systématique de déduction et d'effectuation des opérations avec eux. Présentés sous cette forme, les calculs peuvent être effectuées convenablement à l'aide des machines chiffriques.

Institut Polytehnique, Jassy,
Chaire d'Énergetique

BIBLIOGRAPHIE

1. Worthing G.. Gefner J., *Prelucrarea datelor experimentale.* Ed. Tehn., Buc., 1959, (trad. de l'anglais).
2. Luchian T., *Curs de algebră.* EDP, Buc., 1960.
3. Pic Gh., *Algebră superioară.* EDP, Buc., 1966.
4. Angot A., *Complemente de matematici.* Ed. Tehn., Buc., 1965, (trad. du français).

FORMULE DE APROXIMAȚIE ȘI DE INTERPOLARE PRIN POLINOAME, FOLOSIND DETERMINANȚI VANDERMONDE

(Rezumat)

Metodele cunoscute de aproximare sau de interpolare prin polinoame a funcțiilor empirice, grafice sau date prin tabele, admit o tratare sistematică prin folosirea determinanților Vandermonde.

Se studiază modalitățile în care poate fi introdus determinantul Vandermonde, punînd în evidență utilitatea folosirii lui în probleme de aproximare sau de interpolare prin polinoame. Prezentate sub această formă calculele pot fi executate convenabil pe mașini cifrice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

УДК 621.372.8

К ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ (II)

В. М. СТАРЖИНСКИЙ и В. И. КОРОЗА

1. *Введение*

В предыдущей заметке [1] были рассмотрены вопросы распространения электромагнитных волн через периодический волновод, установливая систем дифференциальных уравнений и исследуясь нексколько особых простых случаев. В данной заметке рассматривается теорию волноводов с периодической границей и с постоянным числом волн.

2. *Волновод с периодической границеи и постоянным волновым числом. Полосы пропускания в первом приближении.*

Предположим для дальнейшего, что коэффициент α в краевом условии (1.4) [1] постоянен или что имеет место краевое условие (1.5) [1]. Можно различать два главных случая, в которых матрица H в (2.11) [1] зависит от z.

I) Рассматривается нецилиндрический волновод. Тогда в выражении (2.6) [1] функция R зависит от z. Это приводит к зависимости от z функций $\gamma_n^m(\mathbf{r})$, определяемых соотношениями (2.14) и (2.15) [1], а также к тому, что область интегрирования $S(z)$ в (2.8) [1] зависит от z.

II) Рассматривается волновод с неоднородным заполнением. При этом скорость $v_0(\mathbf{r})$ распространения волны в безграничном пространстве, а следовательно и k^2 в (1.2) [1] зависят от z.

Будем предполагать в дальнейшем, что волновод имеет периодическую структуру с периодом D. Тогда матрица-функция $\mathsf{H}(z)$ в (2.11) будет D-периодической. В этом параграфе будет рассмотрен случай I). Случай II) будет рассмотрен в [2].

Итак, допустим, что граница П имеет период D вдоль оси z и кроме того является поверхностью вращения, т.е. что уравнение (2.6) [1] имеет вид

$$\rho = R(z), \quad (z_0 \leqslant z \leqslant z_1, \quad R(z + D) \equiv R(z)). \tag{2.1}$$

Вычислим коэффициенты (2.8) [1] с учетом (2.14) ... (2.16) [1]. Используя выражение градиента в цилиндрических координатах, формулу (2.16) [1], а также то, что в рассматриваемом случае $c_\varphi = 1$, $c_z^{-1} = \sqrt{1 + R'^2(z)}$, получим а) для краевой задачи (1.2) ... (1.4) [1]:

$$P^{mm'}_{nn'} = k^2 R^2(z)\,\delta_{mm'}\delta_{nn'} - 2\delta_{mm'}\mu^m_n\,\mu^{m'}_{n'}\,[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1/2}[(\mu_{n'})^2 - m'^2]^{-1/2} \times$$

$$\times\, \mathrm{J}^{-1}_m(\mu^m_n)\,\mathrm{J}^{-1}_{m'}(\mu^{m'}_{n'}) \left\{\mu^m_n\,\mu^{m'}_{n'} \int_0^1 \mathrm{J}'_m(\mu^m_n x)\,\mathrm{J}'_{m'}(\mu^{m'}_{n'} x)\,x\,\mathrm{d}x + \right.$$

$$\left. + mm' \int_0^1 \mathrm{J}_m(\mu^m_n\, x)\,\mathrm{J}_{m'}(\mu^{m'}_{n'} x)\,\frac{\mathrm{d}x}{x} + R'^2(z)\,\mu^m_n\,\mu^{m'}_{n'} \int_0^1 \mathrm{J}'_m(\mu^m_n x)\,\mathrm{J}'_{m'}(\mu^{m'}_{n'} x)\,x^3\,\mathrm{d}x \right\} -$$

$$-2\delta_{mm'}\,\mu^m_n\,\mu^{m'}_{n'}\,[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1/2}[(\mu^{m'}_{n'})^2 - m'^2]^{-1/2}\,\alpha R(z)\sqrt{1 + R'^2(z)},$$

$$Q^{mm'}_{nn'} = -2\delta_{mm'}\mu^m_n\,(\mu^{m'}_{n'})^2[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1/2}[(\mu^{m'}_{n'})^2 - m'^2]^{-1/2}\,\mathrm{J}^{-1}_m(\mu^m_n)\,\mathrm{J}^{-1}_{m'}(\mu^{m'}_{n'}) \times$$

$$\times\, R(z)R'(z) \int_0^1 \mathrm{J}_m(\mu^m_n\, x)\,\mathrm{J}'_{m'}(\mu^{m'}_{n'} x)\,x^2\,\mathrm{d}x.$$

Следовательно, в рассматриваемом случае (азимутально-симметричная задача) система (2.7) [1] разбивается на подсистемы для каждого из $m = 0, 1, \ldots, M - 1$. Для коэффициентов каждой из подсистем (т. е. при фиксированном m) будем иметь, используя формулы для интегралов от цилиндрических функций (см. приложение)

$$G^{mm}_{nn'} = R^2(z)\,\delta_{nn'}, \quad P^{mm}_{nn'} = [k^2R^2(z) - (\mu^m_n)^2]\delta_{nn'} - R'^2(z)\,s^{m\mu}_{nn'} -$$

$$-\alpha R(z)\sqrt{1 + R'^2(z)}\;t^{m\mu}_{nn'}, \quad Q^{mm}_{nn'} = R(z)R'(z)\,v^{m\mu}_{nn'}, \quad (m = 0, 1, \ldots, M - 1),$$

$$G^{mm'}_{nn'} = P^{mm'}_{nn'} = Q^{mm'}_{nn'} = 0, \quad (m, m' = 0, 1, \ldots, M - 1;\ m' \neq m),$$

для $n, n' = 0, 1, \ldots, N - 1$. Здесь обозначено

$$(2.2)\quad \begin{cases} s^{m\mu}_{nn'} = 4\left(\dfrac{\mu^m_n}{\mu^m_{n'}} - \dfrac{\mu^m_{n'}}{\mu^m_n}\right)^{-2}\left[1 - \dfrac{m^2}{(\mu^m_n)^2}\right]^{-1/2}\left[1 - \dfrac{m^2}{(\mu^m_{n'})^2}\right]^{-1/2}\left\{2 - \right. \\ \qquad\qquad \left. - m^2\left[\dfrac{1}{(\mu^m_n)^2} + \dfrac{1}{(\mu^m_{n'})^2}\right]\right\}, \quad (n' \neq n), \\ s^{m\mu}_{nn} = 2(\mu^m_n)^4[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1}\,\mathrm{J}^{-2}_m(\mu^m_n) \displaystyle\int_0^1 \mathrm{J}^2_m(\mu^m_n x)\,x^3\,\mathrm{d}x, \end{cases}$$

$$(2.2)\quad \begin{cases} t^{m\mu}_{nn'} = 2\mu^m_n \mu^m_{n'}[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1/2}[(\mu^m_{n'})^2 - m^2]^{-1/2}, \\ v^{m\mu}_{nn'} = 2\mu^m_n \mu^m_{n'}[(\mu^m_n)^2 - (\mu^m_{n'})^2]^{-1}[(\mu^m_{n'})^2 - m^2]^{1/2}[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1/2}, \quad (n' \neq n), \\ v^{m\mu}_{nn} = -m^2[(\mu^m_n)^2 - m^2]^{-1}. \end{cases}$$

Будем иметь для каждой из подсистем векторное уравнение (2.9) [1], в котором

$$(2.3)\quad \begin{cases} \mathsf{G}(z) = R^2(z)\,\mathsf{I}_N, \quad \mathsf{P}(z) = k^2R^2(z)\mathsf{I}_N - \operatorname{diag}(\mu^m_n)^2 - R'^2(z)\mathsf{S} - \\ \qquad - \alpha R(z)\sqrt{1 + R'^2(z)}\,\mathsf{T}, \quad \mathsf{Q}(z) = R(z)R'(z)\mathsf{V}, \\ \mathsf{S} = ||s^{m\mu}_{nn'}||, \quad \mathsf{T} = ||t^{m\mu}_{nn'}||, \quad \mathsf{V} = ||v^{m\mu}_{nn'}||, \end{cases}$$

где все матрицы порядка $N \times N$, $(n, n' = 0, 1, \ldots, N-1)$, а m — некоторое фиксированное из чисел $0, 1, \ldots, M-1$; верхний же индекс μ подчеркивает, что (2.2) и (2.3) имеют место для краевой задачи (1.2) ... (1.4) [1].

б) Для краевой задачи (1.2) ... (1.5) [1] аналогично будем иметь опять-таки для некоторого фиксированного m из чисел, $0, 1, \ldots, M-1$ векторное уравнение (2.9) [1] в котором

$$(2.4)\quad \mathsf{G}(z) = R^2(z)I_N, \quad \mathsf{P}(z) = k^2R(z)\mathsf{I}_N - \operatorname{diag}(\nu^m_n)^2 - R'^2(z)\,||s^{m\nu}_{nn'}||,$$
$$\mathsf{Q}(z) = R(z)R'(z)||v^{m\nu}_{nn'}||.$$

Здесь введены обозначения $(n, n' = 0, 1, \ldots, N-1)$

$$(2.5)\quad \begin{cases} s^{m\nu}_{nn'} = \nu^m_n \nu^m_{n'}[(\nu^m_n)^2 + (\nu^m_{n'})^2][(\nu_n)^2 - (\nu^m_{n'})^2]^{-1}, \quad (n' \neq n), \\ s^{m\nu}_{nn} = 2(\nu^m_n)^2 J'^{-2}(\nu^m_n)\int_0^1 J'^2_m(\nu^m_n x)\, x^3\, dx, \\ v^{m\nu}_{nn'} = 2\nu^m_n \nu_{n'}[(\nu^m_n)^2 - (\nu^m_{n'})^2]^{-1}, \quad (n' \neq n), \quad v^{m\nu}_{nn} = 1, \end{cases}$$

а верхний индекс ν подчеркивает, что (2.4) и (2.5) имеют место для краевой задачи (1.2) ... (1.5) [1].

Допустим, что поверхность Π, будучи поверхностью вращения, мало отличается от поверхности прямого кругового цилиндра. Тогда ее уравнение (2.1) в цилиндрических координатах имеет вид

$$(2.6)\quad \rho = R(z) \equiv a[1 + \varepsilon g(\vartheta z)], \left(g(s + 2\pi) \equiv g(s), \overline{g}_{cp} \equiv \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} g(s)ds = 0\right),$$

где $\varepsilon > 0$ — малый параметр, $\vartheta = 2\pi/D$ — частота возмущения поверхности волновода. Вычислим величины, зависящие от $R(z)$, которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$(2.7)\quad \begin{cases} R'^2(z) = a^2\varepsilon^2\vartheta^2\dot{g}(\vartheta z)^2,\ R^{-2}(z) = a^{-2}[1-2\varepsilon g(\vartheta z) + 3\varepsilon^2 g(\vartheta z)^2 + O(\varepsilon^3)], \\ R^2(z) = a^2[1 + 2\varepsilon g(\vartheta z) + \varepsilon^2 g^2(\vartheta z)], \\ R(z)\sqrt{1 + R'^2(z)} = a[1 + \varepsilon g(\vartheta z) + \frac{1}{2} a^2\varepsilon^2\vartheta^2\dot{g}(\vartheta z)^2 + O(\varepsilon^3)], \\ \dfrac{R'(z)}{R(z)} = \varepsilon\vartheta\dot{g}(\vartheta z) - \varepsilon^2\vartheta g(\vartheta z)\,\dot{g}(\vartheta z) + O(\varepsilon^3), \end{cases}$$

(точка обозначает производную по ϑz).

Ограничимся далее в промежуточных выкладках краевой задачей (1.2) ... (1.4) [1]. Разложим матричные коэффициенты уравнений (2.9) и (2.11) [1] в ряды по степеням ε, воспользовавшись формулами (2.3) и (2.7):

$$(2.8)\quad \begin{cases} \mathsf{P}(\vartheta z, \varepsilon) = \mathsf{P}_0 + \varepsilon\mathsf{P}_1(\vartheta z) + \varepsilon^2\mathsf{P}_2(\vartheta z) + \ldots, \\ \mathsf{H}(\vartheta z, \varepsilon) = \mathsf{H}_0 + \varepsilon\mathsf{H}_1(\vartheta z) + \varepsilon^2\mathsf{H}_2(\vartheta z) + \ldots = \\ \qquad = \begin{pmatrix} \mathsf{P}_0 & 0 \\ 0 & a^{-2}\mathsf{I}_N \end{pmatrix} + \varepsilon \begin{pmatrix} \mathsf{P}_1 & -\vartheta\dot{g}(\vartheta z)\mathsf{V}^\tau \\ -\vartheta\dot{g}(\vartheta z)\mathsf{V} & -2a^{-2}\,g(\vartheta z)\,\mathsf{I}_N \end{pmatrix} + \\ \qquad + \varepsilon^2 \begin{pmatrix} P_2 + a^2\vartheta^2\,\dot{g}^2(\vartheta z)\,\mathsf{V}^\tau\mathsf{V} & \vartheta g(\vartheta z)\,\dot{g}(\vartheta z)\mathsf{V}^\tau \\ \vartheta g(\vartheta z)\,\dot{g}(\vartheta z)\mathsf{V} & 3a^{-2}\,g^2(\vartheta z)\mathsf{I}_N \end{pmatrix} + O(\varepsilon^3), \end{cases}$$

где

$$(2.9)\quad \begin{cases} \mathsf{P}_0 = k^2a^2\,\mathsf{I}_N - \operatorname{diag}(\mu_n^m)^2 - \alpha a\mathsf{T}, \\ \mathsf{P}_1 = 2k^2a^2\,g(\vartheta z)\mathsf{I}_N - \alpha a g(\vartheta z)\mathsf{T}, \\ \mathsf{P}_2 = k^2a^2\,g^2(\vartheta z)\,\mathsf{I}_N - \frac{1}{2}\,\alpha a^3\vartheta^2\,\dot{g}^2(\vartheta z)\,\mathsf{T} - a^2\vartheta^2\,\dot{g}^2(\vartheta z)\,\mathsf{S}. \end{cases}$$

Рассмотрим каноническое уравнение (2.11) [1]

$$(2.10)\qquad \mathsf{J}\frac{d\mathbf{h}}{dz} = [\mathsf{H}_0 + \varepsilon\mathsf{H}_1(\vartheta z) + \varepsilon^2\mathsf{H}_2(\vartheta z) + \ldots]\mathbf{h},$$

в котором матричные коэффициенты определяются формулами (2.8) и (2.9). Сформулируем кратко теорему 4.1 В. А. Якубовича [4] для случая $(\mathsf{H}_1)_{cp} = 0$. Область неустойчивости уравнения (2.10) в полосе $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$, примыкающая к точке

$$(2.11)\qquad \vartheta_{jhl}^{m\mu 0} = \frac{\omega_j + \omega_h}{l},\quad (j, h = 0, 1, \ldots s;\ l = 1, 2, \ldots),$$

определяется в первом приближении по ε неравенствами

$$\vartheta_{jhl}^{m\mu 0} - \vartheta_{jhl}^{m\mu 1}\,\varepsilon + \ldots < \vartheta < \vartheta_{jhl}^{m\mu 0} + \vartheta_{jhl}^{m\mu 1}\,\varepsilon + \ldots, \tag{2.12}$$

где

$$\vartheta_{jhl}^{m\mu 1} = \frac{2}{l}\,|(\mathsf{H}_1^{(l)}\,\mathbf{e}_{-j},\,\mathbf{e}_h)|. \tag{2.13}$$

Здесь $\mathsf{H}_1^{(l)}$ — матричный коэффициент ряда фурье

$$\mathsf{H}_1(\vartheta z) \sim \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} e^{i\lambda\vartheta z}\,\mathsf{H}_1^{(\lambda)},$$

$i\omega_p$ и $i\omega_{-p} = -i\omega_p$ — собственные значения матрицы $\mathsf{J}^{-1}\mathsf{H}_0$, а $\mathbf{e}_p$ и $\mathbf{e}_{-p}$ — соответствующие им собственные векторы:

$$\mathsf{J}^{-1}\mathsf{H}_0\,\mathbf{e}_p = i\omega_p\,\mathbf{e}_p, \quad (p = \pm 0,\ \pm 1,\ldots,\ \pm s),$$

причем последние нормированы условиями

$$i(\mathsf{J}\mathbf{e}_p,\,\mathbf{e}_q) = \delta_{pq}\,\operatorname{sign} p, \quad (p, q = \pm 0,\ \pm 1,\ldots,\ \pm s).$$

Для краевой задачи (1.2), (1.3) [1] (идеально жесткая граница)

$$\omega_p^2 = k^2 - \left(\frac{\mu_{|p|}^m}{a}\right)^2, \quad \mathbf{e}_p = \frac{1}{a\sqrt{2\omega_{|p|}}}\begin{pmatrix}\mathbf{e}_{|p|}\\ i\omega_p a^2\mathbf{e}_{|p|}\end{pmatrix}, \quad (p = \pm 0,\ \pm 1,\ldots,\ \pm s), \tag{2.14}$$

($\mathbf{e}_0, \mathbf{e}_1,\ldots, \mathbf{e}_s$ — векторы основного базиса), а требование $\omega_p^2 > 0$ приводит нас к дополнительному ограничению числа $s \leqslant N - 1$. Для определения чисел $\pm\,\vartheta_{jhl}^{m\mu 1}$ (угловых коэффициентов касательной к областям неустойчивости) вычислим

$$(\mathsf{H}_1^{(l)}\mathbf{e}_{-j},\,\mathbf{e}_h) = \frac{1}{2a^2\sqrt{\omega_j\omega_h}}\{\mathsf{P}_1^{(l)}\,\mathbf{e}_j,\,\mathbf{e}_h) + 2a^2 g^{(l)}\,\omega_j\omega_h\,\delta_{jh} +$$

$$+ ia^2\,\vartheta_{jhl}^{m\mu 0}\,\dot{g}^{(l)}[(\omega_j\mathsf{V}^{\tau} + \omega_h\mathsf{V}]\mathbf{e}_j,\,\mathbf{e}_h)\},$$

где $g^{(l)}$ и $\dot{g}^{(l)}$ обозначают коэффициенты рядов фурье в комплексной форме функций $g(\vartheta z)$ и $\dot{g}(\vartheta z)$. Если воспользоваться теперь обычным разложением функции $g(\vartheta z)$ в ряд фурье

$$g(\vartheta z) \sim \sum_{\lambda=1}^{\infty}(\alpha_\lambda\cos\lambda\vartheta z + \beta_\lambda\sin\lambda\vartheta z), \quad (\alpha_0 = 0), \tag{2.15}$$

то будем иметь для областей неустойчивости основного резонанса ($h = j$)

$$\vartheta_{jjl}^{m\mu 1} = \frac{1}{l}\sqrt{\alpha_l^2 + \beta_l^2}\,\left|\frac{1}{\omega_j}\left[2k^2 - \left(\frac{\mu_j^m}{a}\right)^2\right] - 2\omega_j v_{jj}^{m\mu}\right| \tag{2.16}$$

и для областей неустойчивости комбинационного резонанса ($h \neq j$)

$$(2.17) \qquad \vartheta_{jhl}^{m\mu 1} = \frac{1}{2l}\sqrt{\alpha_l^2+\beta_l^2}\,\frac{\omega_j+\omega_h}{\sqrt{\omega_j\omega_h}}\,|\,\omega_j v_{jh}^{m\mu}+\omega_h v_{hj}^{m\mu}|.$$

Вернемся к определению полос пропускания периодического волновода (см. [1, конец § 1]. Каждое решение краевой задачи (1.2) ... (1.4) [1] или, для краткости, волна разлагается в сумму собственных волн, каждая из которых отвечает одному мультипликатору уравнения (2.10). Фиксируем одну из собственных волн и соответствующий ей мультипликатор ρ_j. Рассматривая неравенство (2.12) с фиксированным значением j — первого из нижних индексов, получаем полный набор всех полос запирания для рассматриваемой волны (каждая из этих полос соответствует положению ρ_j вне единичной окружности).

Сформулируем окончательный результат. Полосы пропускания периодического волновода, относящиеся к волне с мультипликатором ρ_j, имеющей m азимутальных вариаций, при идеальной жесткой границе (краевая задача (1.2) ... (1.3) [1]), поверхность которой задается уравнением (2.6), определяются в первом приближении по ε следующим образом. Для интересующих нас значений волнового числа k (предполагаемого независящим от r) по формуле (2.14) определяется конечное число вещественных величин $\omega_0, \omega_1, \ldots, \omega_{s(k)}$, $(s(k) \leqslant N-1$; напомним, что $\mu_\varkappa^m$ есть $(\varkappa+1)$-й положительный нуль функции $J_m(x))$. Затем по интервалу $D_1 < D < D_2$ интересующих нас периодов D волновода строится интервал

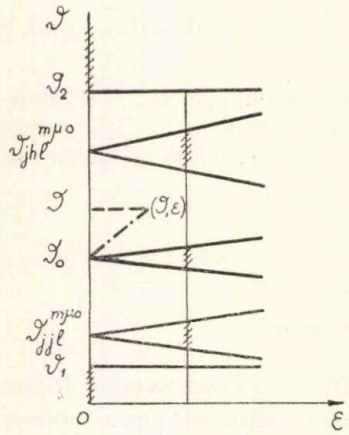


Рис. 1.

$$(2.18) \qquad \frac{2\pi}{D_2} < \vartheta < \frac{2\pi}{D_1}$$

и в нем отмечаются все принадлежащие ему значения $\vartheta_{jhl}^{m\mu 0}$ при фиксированном значении первого из нижних индексов т. е. j. (см. (2.11)). Затем для каждого из этих значений $\vartheta_{jhl}^{m\mu 0}$ по формулам (2.16) $(h=j)$ и (2.17) $(h \neq j)$ определяется значение $\vartheta_{jhl}^{m\mu 1}$ (необходимые величины $v_{jh}^{m\mu}$ вычисляются по формулам (2.2). После этого строится совокупность интервалов (2.12) для некоторого фиксированного значения ε, определяемого по (2.6). Эта совокупность интервалов изымается из интервала (2.18) и оставшееся множество в (2.18) и есть в первом приближении по ε множество-полос пропускания рассматриваемого периодического волновода для рассматриваемой волны с m азимутальными вариациями и соответствующим ей мультипликатором ρ_j (рис.1).

Примечания. а) Для азимутально-симметричных волн $(m=0)$ $v_{jj}^{0\mu}=0$ и $v_{jh}^{0\mu}+v_{hj}^{0\mu}=-2$ и формулы (2.16) и (2.17) примут вид

$$(2.19)\quad \begin{cases} \vartheta_{jjl}^{0\mu 1} = \dfrac{1}{l\omega_j}\sqrt{\alpha_l^2+\beta_l^2}\left|2k^2-\left(\dfrac{\mu_j^0}{a}\right)^2\right|, \\ \vartheta_{jhl}^{0\mu 1} = \dfrac{1}{2l\sqrt{\omega_j\omega_h}}(\omega_j+\omega_h)\sqrt{\alpha_l^2+\beta_l^2}\,|-2\omega_j+(\omega_h-\omega_j)\,v_{hj}^{0\mu}|, \quad (h\neq j). \end{cases}$$

б) Для краевой задачи (1.2) ... (1.4) [1] и азимутально-симметричных волн ($m = 0$) полосы пропускания волновода с периодической границей (2.6) вычислены в статье [5].

в) Для волновода с идеально мягкой границей (т. е. для краевой задачи (1.2) ... (1.5) [1]) все остается в силе, если в формулах (2.14), (2.16), (2.17) заменить μ_p^m) на ν_p^m и μ_j^m на ν_j^m и величины $v_{jj}^{m\mu}$, $v_{jh}^{m\mu}$, $v_{hj}^{m\mu}$ заменить на $v_{jj}^{m\nu}$, $v_{jh}^{m\nu}$, $v_{hj}^{m\nu}$ (см. (2.5)).

Приложение

Вычисляется некоторые интегралов от цилиндрических функций $J_m(x)$ (функций Бесселя) первого рода.

Пусть μ_n^m и ν_n^m, $(m = 0, 1, ..., M-1;\ n = 0, 1, ..., N-1)$ обозначают $(n+1)$-е положительные корни уравнений $J_m'(x) = 0$ и $J_m(x) = 0$ соответственно.

а) По формулам 4.413 [1]) имеем

$$(I)\quad \int_0^1 J_m(\nu_n^m x)\,J_m(\nu_{n'}^m x)\,x\,dx = \frac{1}{2}\,J_{m+1}^2(\nu_n^m)\,\delta_{nn'}.$$

Применяя формулы 2.854 и 6.482 найдем

$$\int_0^1 J_m(\mu_n^m x)\,J_m(\mu_{n'}^m x)\,x\,dx = [(\mu_n^m)^2-(\mu_{n'}^m)^2]^{-1}\times$$

$$\times\,[\mu_{n'}^m\,J_{m-1}(\mu_{n'}^m)\,J_m(\mu_n^m)-\mu_n^m\,J_{m-1}(\mu_n^m)\,J_m(\mu_{n'}^m)] = 0, \quad (n'\neq n),$$

$$\int_0^1 J_m^2(\mu_n^m x)\,x\,dx = \frac{1}{2}\,[J_m^2(\mu_n^m)-J_{m-1}(\mu_n^m)\,J_{m+1}(\mu_n^m)] = \frac{1}{2}\,[1-m^2(\mu_n^m)^{-2}]\,J_m^2(\mu_n^m).$$

Таким образом, будем иметь

$$(II)\quad \int_0^1 J_m(\mu_n^m x)\,J_m(\mu_{n'}^m x)\,x\,dx = \frac{1}{2}\,[1-m^2(\mu_n^m)^{-2}]\,J_m^2(\mu_n^m)\,\delta_{nn'}.$$

б) Для сокращения письма будем записывать $\varkappa$ и $\varkappa'$ вместо μ_n^m и $\mu_{n'}^m$, либо вместо ν_n^m и $\nu_{n'}^m$.

---

[1]) Всюду далее формулы написанные арабскими цифрами без скобок см. [3].

Используя формулы 6.482-2 и 2.854, найдем

$$\varkappa\varkappa'\int_0^1 J_m'(\varkappa x)\,J_m'(\varkappa' x)\,x\,dx + m^2\int_0^1 J_m(\varkappa x)\,J_m(\varkappa' x)\,\frac{dx}{x} = 2m^2\int_0^1 J_m(\varkappa x)\,J_m(\varkappa' x)\,\frac{dx}{x} -$$

$$- m\varkappa\int_0^1 J_m(\varkappa' x)\,J_{m+1}(\varkappa x)\,dx - m\varkappa'\int_0^1 J_m(\varkappa x)\,J_{m+1}(\varkappa' x)\,dx +$$

$$+ \varkappa\varkappa'\int_0^1 J_{m+1}(\varkappa x)\,J_{m+1}(\varkappa' x)\,x\,dx = m\int_0^1 d\,[J_m(\varkappa x)\,J_m(\varkappa' x)] +$$

$$+ \varkappa\varkappa'\int_0^1 J_{m+1}(\varkappa x)\,J_{m+1}(\varkappa' x)\,x\,dx = mJ_m(\varkappa)\,J_m(\varkappa') + \varkappa\varkappa'(\varkappa^2-\varkappa'^2)^{-1}\,[\varkappa' J_m(\varkappa')\,J_{m+1}(\varkappa) -$$

$$-\varkappa J_m(\varkappa)\,J_{m+1}(\varkappa')], \quad (\varkappa' \neq \varkappa),$$

а при $n' = n$

$$\varkappa^2\int_0^1 J_m'^2(\varkappa x)\,x\,dx + m^2\int_0^1 J_m^2(\varkappa x)\,\frac{dx}{x} = mJ_m^2(\varkappa) + \frac{1}{2}\varkappa^2\,[J_{m+1}^2(\varkappa) - J_m(\varkappa)\,J_{m+2}(\varkappa)].$$

Отсюда будем иметь

$$\text{(III)} \qquad \nu_n^m\,\nu_{n'}^m\int_0^1 J_m'(\nu_n^m x)\,J_m'(\nu_{n'}^m x)\,x\,dx + m^2\int_0^1 J_m(\nu_n^m x)\,J_m(\nu_{n'}^m x)\,\frac{dx}{x} = \frac{1}{2}(\nu_n^m)^2\,J_m'^2(\nu_n^m)\,\delta_{nn'}.$$

Еще раз применяя формулы 6.481-1 и 6.482-2, будем иметь также

$$\text{(IV)} \qquad \mu_n^m\,\mu_{n'}^m\int_0^1 J_m'(\mu_n^m x)\,J_m'(\mu_{n'}^m x)\,x\,dx + m^2\int_0^1 J_m(\mu_n^m x)\,J_m(\mu_{n'}^m x)\,\frac{dx}{x} =$$

$$= \frac{1}{2}\,[(\mu_n^m)^2 - m^2]\,J_m^2(\mu_n^m)\,\delta_{nn'}.$$

в) Основываясь на формуле 2.854-1, имеем при $\beta \neq \alpha$

$$\int_0^1 J_m(\alpha x)\,J_m'(\beta x)\,x^2\,dx = \frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^1 J_m(\alpha x)\,J_m(\beta x)\,x\,dx = 2\beta(\alpha^2-\beta^2)^{-2}\,[\beta J_m(\alpha)\,J_m'(\beta) -$$

$$- \alpha J_m'(\alpha)\,J_m(\beta)] + (\alpha^2-\beta^2)^{-1}\,[J_m(\alpha)\,J_m'(\beta) + \beta J_m(\alpha)\,J_m''(\beta) - \alpha J_m'(\alpha)\,J_m'(\beta)].$$

Отсюда сразу получается формула

$$(V)\qquad \int_0^1 J_m(\nu_n^m x)\, J_m'(\nu_{n'}^m x)\, x^2\, dx = -\nu_n^m [(\nu_n^m)^2 - (\nu_{n'}^m)^2]^{-1} J_{m-1}(\nu_n^m)\, J_{m-1}(\nu_{n'}^m),\quad (n' \neq n),$$

а после использования формул 6. 482 и формула

$$(VI)\qquad \int_0^1 J_m(\mu_n^m x)\, J_m'(\mu_n^m x) x^2\, dx =$$

$$= (\mu_{n'}^m)^{-1} [m^2 - (\mu_{n'}^m)^2][(\mu_n^m)^2 - (\mu_{n'}^m)^2]^{-1} J_m(\mu_n^m)\, J_m(\mu_{n'}^m),\quad (n' \neq n).$$

В предельном случае ($n' = n$) будем исходить из формул 2.854-2 и 6.482, учитывая, что в наших обозначениях $J_m(\varkappa) J_m'(\varkappa) = 0$,

$$\int_0^1 J_m(\varkappa x)\, J_m'(\varkappa x)\, x^2\, dx = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial \varkappa}\int_0^1 J_m^2(\varkappa x)\, x\, dx = -\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial \varkappa}[J_{m-1}(\varkappa)\, J_{m+1}(\varkappa)] =$$

$$= \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial \varkappa}[J_m'(\varkappa^2) - m^2\varkappa^{-2} J_m^2(\varkappa)] = \frac{1}{2}[J_m'(\varkappa)\, J_m''(\varkappa) + m^2\varkappa^{-3} J_m^2(\varkappa)].$$

Отсюда сразу получим, что

$$(VII)\qquad \int_0^1 J_m(\mu_n^m x)\, J_m'(\mu_n^m x) x^2\, dx = \frac{1}{2} m^2 (\mu_n^m)^{-3} J_m^2(\mu_n^m),$$

а после применения формулы 6.482 также

$$(VIII)\qquad \int_0^1 J_m(\nu_n^m x)\, J_m'(\nu_n^m x) x^2\, dx = -\frac{1}{2}(\nu_n^m)^{-1} J_{m-1}^2(\nu_n^m).$$

г) Основываясь на формуле 2.854, имеем при $\beta \neq \alpha$

$$\int_0^1 J_m'(\alpha x)\, J_m'(\beta x) x^3\, dx = \frac{\partial^2}{\partial\alpha\,\partial\beta}\int_0^1 J_m(\alpha x)\, J_m(\beta x)\, x\, dx = 2\beta(\alpha^2 - \beta^2)^{-2}[\beta J_m'(\alpha)\, J_m'(\beta) -$$

$$- J_m'(\alpha)\, J_m(\beta) - \alpha J_m''(\alpha)\, J_m(\beta)] - 8\alpha\beta(\alpha^2 - \beta^2)^{-3}[\beta J_m(\alpha)\, J_m'(\beta) - \alpha J_m'(\alpha)\, J_m(\beta)] +$$

$$+ (\alpha^2 - \beta^2)^{-1}[\beta J_m'(\alpha)\, J_m''(\beta) - \alpha J_m''(\alpha)\, J_m'(\beta)] -$$

$$- 2\alpha(\alpha^2 - \beta^2)^{-2}[J_m(\alpha)\, J_m'(\beta) + \beta J_m(\alpha)\, J_m''(\beta) - \alpha J_m'(\alpha)\, J_m'\beta)].$$

Отсюда, опять-таки применением формул 6.481 и 6.482, получим

(IX)
$$\int_0^1 J'_m(\nu_n^m x)\, J'_m(\nu_{n'}^m x) x^3\, dx =$$
$$= 2[(\nu_n^m)^2 + \nu_{n'}^m)^2][(\nu_n^m)^2 - (\nu_{n'}^m)^2]^{-2} J_{m-1}(\nu_n^m) J_{m-1}(\nu_{n'}^m), \quad (n' \neq n),$$

(X)
$$\int_0^1 J'_m(\mu_n^m x)\, J'_m(\mu_{n'}^m x) x^3\, dx =$$
$$= 2[(\mu_n^m)^2 - (\mu_{n'}^m)^2]^{-2} \left[2\mu_n^m \mu_{n'}^m - m^2 \left(\frac{\mu_{n'}^m}{\mu_n^m} + \frac{\mu_n^m}{\mu_{n'}^m} \right) \right] J_m(\mu_n^m) J_m(\mu_{n'}^m), \quad (n' \neq n).$$

Поступила 19 I 1969 г.

ЗИЛТП и МГУ, Москва, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Старжинский В. М., Короза В. И., *К теории периодических волновод (I)*. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, s. III, pp. 7—16.
2. Старжинский В. М., Короза В. И., *К теории периодических волнововодов (III)*. Bul. Inst. polit. Iaşi, 1971, **XVII (XXI)**, *3—4*, s. III (в печати).
3. Рыжик И. М., Градштейн И. С., *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. Изд. третье, ГИТТЛ, М., 1951.
4. Якубович В.А., *Области динамической неустойчивости гамильтоновых систем*. Сб. *Методы вычисления*, Изд. ЛГУ, 1967, вып. *4*, стр. 151—163.
5. Короза В. И., Старжинский В. М., *Parameterrezonanz beim Problem der Wellenausbreitung*. 4. Tagung über Probleme und Methoden der mathematischen Physik, Karl Marx-Stadt, 1968.

ASUPRA TEORIEI GHIDURILOR DE UNDE (II)

(Rezumat)

Se aplică rezultatele obţinute în lucrarea anterioară [1] determinîndu-se benzile de trecere ale ghidurilor de undă cu graniţă periodică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C.Z. 621.313.323

DISPOZITIV ELECTROMAGNETIC CU CUPLU ALTERNATIV

DE

D. BĂRBULESCU, I. SUCHAR, EUGEN KLOETZER şi
ADRIAN CREŢU

1. Introducere

În practica industrială există numeroase dispozitive la baza funcţionării cărora se află un organ mobil cu mişcare alternativă. Acţionarea acestora cu motoare electrice rotative necesită totdeauna un mecanism auxiliar de transformare a mişcării. Din această cauză cercetătorii şi-au îndreptat atenţia către realizarea unor tipuri de motoare electrice care să producă direct energie mecanică sub forma de mişcare alternativă a organului mobil (cunoscute în general sub denumirea de oscilomotoare).

Unele aplicaţii necesită o mişcare liniară (de translaţie) alternativă (pompe, ciocane ş.a.), altele se bazează pe o mişcare circulară alternativă (site, agitatoare, pieptene de cardă ş.a.).

În domeniul oscilomotoarelor electromagnetice cu mişcare alternativă liniară sînt cunoscute lucrările lui A. I. Moskvitin, M. Marinescu, C. Saal [1] ... [6] şi alţii care au adus un aport însemnat la elucidarea fenomenelor care intervin în funcţionarea acestor dispozitive.

Literatura oferă mai puţine informaţii asupra realizărilor din domeniul oscilomotoarelor cu cuplu alternativ.

În 1957 L. Sherman Adams a prezentat un oscilomotor cu cuplu alternativ pentru acţionarea pieptenelui de cardă [7]. În 1965 un colectiv din laboratorul de electrotehnică generală a Institutului politehnic din Iaşi a realizat şi verificat experimental un nou model de oscilomotor destinat aceluiaşi scop [8].

În dispozitivele de acţionare descrise în [7], [8] oscilaţiile organului mobil se bazează pe rezonanţa mecanică a unui ax torsionat sub acţiunea unui cuplu electromagnetic pulsator. Alături de avantajul obţinerii directe a mişcării oscilante a organului mobil cu frecvenţa dublă faţă de aceea a curentului — ceea ce asigură o mare viteză de lucru — aceste dispozitive prezintă dezavantajul solicitării continue la torsiune a arborelui motor şi prezenţei zgomotului produs de dispozitiv.

În prezenta lucrare autorii şi-au propus să realizeze un dispozitiv electromagnetic cu cuplu oscilant care să funcţioneze pe un alt principiu şi care să înlăture dezavantajele enumerate mai sus.

2. Dispozitivul experimental și principiul de funcționare

Dispozitivul experimental este prezentat schematic în fig. 1. Fig. 2 prezintă imaginea modelului realizat. În principiu acesta constă din doi electromagneți identici (*1* și *2*), avînd armăturile (*3*, *4*) fixate decalat pe un arbore comun (*5*). Înfășurările electromagneților (*6*, *7*), conectate în paralel la aceeași rețea, sînt alimentate în contratimp prin intermediul a două redresoare. Astfel, curenții care străbat înfășurările sînt pulsatorii, în timp ce curentul absorbit de la rețea este alternativ.

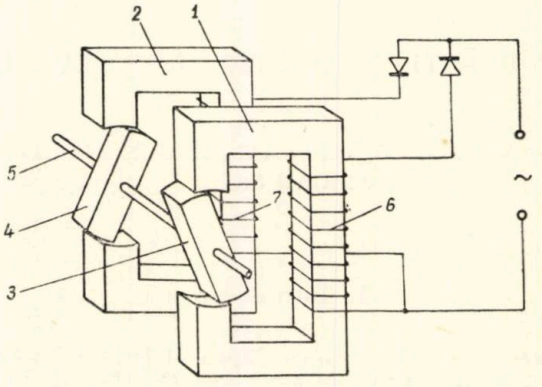


Fig. 1

La conectarea dispozitivului la o rețea de frecvență f, organul mobil execută o mișcare oscilatorie de aceeași frecvență. Mișcarea oscilantă a organului mobil se explică în modul următor:

Armăturile fiind fixate rigid pe arborele dispozitivului și decalate între ele cu un unghi α (fig. 3), în momentul cuplării înfășurărilor la rețea, între axul armăturii și cel al miezului corespunzător există un unghi β, cel puțin pentru unul dintre electromagneți.

Trecerea primei alternanțe a curentului prin înfășurarea acestui electromagnet produce forțe magnetice de atracție a armăturii corespunzătoare. Componentele tangențiale ale acestor forțe determină apariția unui cuplu activ care pune organul mobil în mișcare de rotație în sensul reducerii unghiului β. Totodată unghiul $\alpha - \beta$ dintre axul armăturii și miezul corespunzător celui de al doilea electromagnet crește.

Trecerea alternanței secunde prin înfășurarea celui de al doilea electromagnet determină în același mod apariția unui cuplu — de aceeași natură — care, inițial, exercită asupra armăturii corespunzătoare o acțiune de frînare pînă la anularea mișcării, urmată de o acțiune de atracție care determină mișcarea armăturii în sens invers celui precedent.

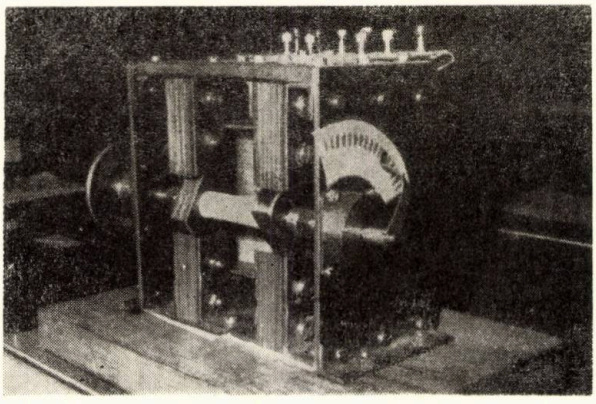


Fig. 2

Ciclul se repetă periodic în alternanțele următoare, astfel încît organul mobil efectuează o mișcare oscilatorie cu frecvența rețelei de alimentare și de amplitudine unghiulară θ_m .

Amplitudinea oscilației organului mobil se poate determina pornind de la ecuația de mișcare a acestuia :

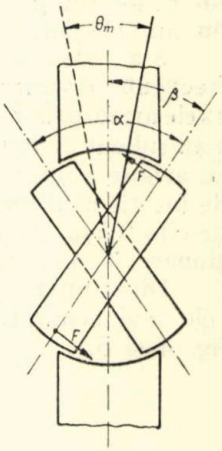


Fig. 3

$$J\frac{d^2\theta}{dt^2} + R\frac{d\theta}{dt} = M_m \sin \omega t, \tag{1}$$

în care s-a admis că variația în timp a cuplului activ este sinusoidală. În relația (1) s-au utilizat notațiile : J — momentul de inerție, θ — unghiul de deviație la un moment dat, R — rezistența de frecări, M_m — amplitudinea cuplului activ, ω — pulsația mișcării, egală cu cea a sursei de alimentare.

Se admite că soluția ecuației (1), pentru regimul permanent, este de forma :

$$\theta = \theta_m \sin (\omega t - \gamma). \tag{2}$$

Înlocuind (2) în (1) se obține sistemul :

$$\begin{cases} -J\theta_m\omega^2 \cos\gamma + R\theta_m\omega \sin\gamma = M_m, \\ J\theta_m\omega^2 \sin\gamma + R\theta_m\omega \cos\gamma = 0, \end{cases} \tag{3}$$

a cărui rezolvare conduce la determinarea amplitudinii oscilației :

$$\theta_m = \frac{M_m}{J\omega^2\sqrt{1+(R/J\omega)^2}}. \tag{4}$$

În condițiile în care rezistența de frecări se poate neglija (condiții în care s-au efectuat încercările experimentale) relația (4) devine :

$$\theta_m = \frac{M_m}{J\omega^2}. \tag{5}$$

Din (4) și (5) se observă că obținerea unor oscilații cu amplitudini mari este legată de existența unui cuplu activ important (dependent de pătratul curentului) sau a unei frecvențe relativ reduse.

Din aceleași relații rezultă că amplitudinea mișcării, pentru o frecvență și un cuplu maxim date, este limitată de momentul de inerție și de rezistența de frecări a organului mobil (cînd R nu este neglijabil).

3. Încercări și rezultate experimentale

Încercările experimentale s-au efectuat alimentînd dispozitivul de la un generator de frecvență variabilă, menținînd curentul constant și egal în ambele înfășurări.

S-a măsurat unghiul de deviație maximă al organului mobil, θ_m, la frecvențe f variind între 15 și 33 Hz, pentru unghiuri de decalaj α între axele armăturilor variind între limitele 10°... 90°, în trepte de cîte 10°. Datele s-au ridicat pentru funcționarea la gol și încărcînd oscilomotorul prin fixarea pe arbore a unor discuri metalice de momente de inerție diferite. Momentul de inerție al părții mobile a fost variat între limitele J_0...$4{,}5J_0$, în trepte de cîte $0{,}5J_0$. Cu J_0 s-a notat momentul de inerție al organului mobil (funcționare la gol), a cărui valoare calculată este $29{,}3 \cdot 10^{-5}$ kgm².

Dintr-un număr mare de determinări experimentale au fost reținute cele mai semnificative, redate în tabelele 1 și 2 și în caracteristicile din fig. 4 și 5.

Tabelul 1

$J = J_0 = \text{const.}$

	f[Hz]	15	$16\frac{1}{3}$	$18\frac{2}{3}$	20	$23\frac{1}{3}$	$26\frac{2}{3}$	30	$33\frac{1}{3}$
$\alpha = 20°$		17°	15°	12,5°	10°	7,5°	5,5°	5°	3°
$\alpha = 40°$		21°	17,5°	15°	12,5°	9°	7°	6°	5°
$\alpha = 60°$	θ_m	27,5°	22,5°	20°	15°	11°	8,5°	7°	5,5°
$\alpha = 70°$		29°	24°	21°	16°	12,5°	10°	8,5°	6,5°
$\alpha = 80°$		33°	27°	23°	18°	14°	11°	8,5°	7°
$\alpha = 90°$		36,5°	28,5°	24°	20°	15°	12°	9°	7,5°

Tabelul 2

$f = 16\frac{1}{3}$ Hz $= \text{const.}$

	J/J_0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$\alpha = 20°$		15°	8°	5°	4°	3°	2,5°	2°	2°
$\alpha = 40°$		17,5°	11°	8°	6,5°	5°	4,5°	4°	3,5°
$\alpha = 60°$	θ_m	22,5°	13,5°	10°	8°	6°	5,5°	4,5°	4°
$\alpha = 70°$		24°	16°	10°	8°	6,5°	6°	5,5°	5°
$\alpha = 80°$		27°	17°	12,5°	9,5°	8°	7°	6°	5°
$\alpha = 90°$		28,5°	18°	13°	10,5°	9°	7,5°	6,5°	5,8°

Familia de caracteristici reprezentată în fig. 4 indică dependența amplitudinii oscilațiilor θ_m de frecvența f a mișcării, pentru diferite unghiuri de decalaj α între axele armăturilor, funcționarea avînd loc la moment de inerție constant ($J = J_0$).

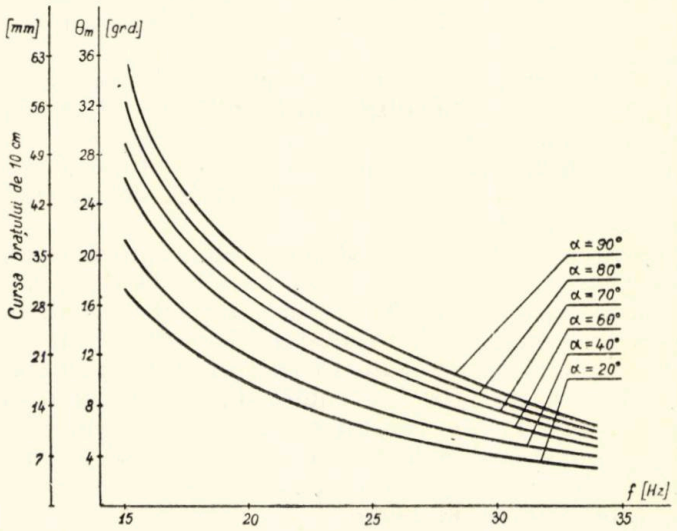


Fig. 4

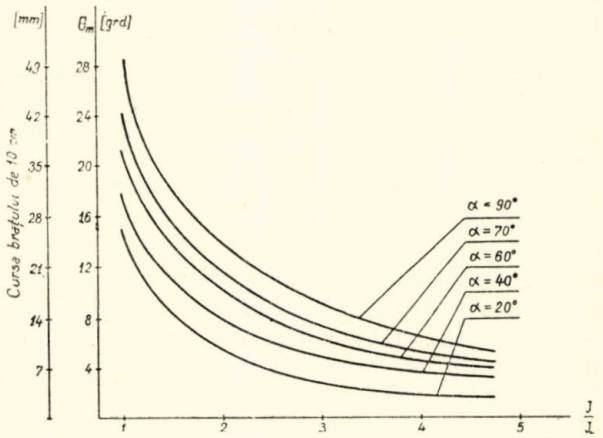


Fig. 5

Familia de caracteristici din fig. 5 arată dependența amplitudinii oscilațiilor de momentul de inerție relativ (J/J_0) al părții mobile, la frecvență constantă ($f = 16\frac{2}{3}$ Hz) și pentru diferite valori ale unghiului α de decalaj al armăturilor.

În ambele figuri, pe ordonate pot fi citite atît amplitudinile oscilațiilor, în grade, cît și cursele, în mm, ale extremității unui braț cu lungimea de 10 cm, fixat pe arbore.

Din fig. 4 și 5 rezultă că amplitudinea oscilațiilor crește cu unghiul α al decalajului armăturilor, fapt care se poate explica prin creșterea componentei tangențiale a forțelor de atracție — și deci a cuplului activ — la creșterea acestui unghi.

Alura caracteristicilor din ambele figuri este în concordanță cu observațiile ce au rezultat din analiza relațiilor (4) și (5). Astfel, din fig. 4 se observă scăderea accentuată a amplitudinilor oscilațiilor la creșterea frecvenței, în condițiile menținerii constante a momentului de inerție, iar din fig. 5 scăderea acestora cu creșterea momentului de inerție, în condițiile menținerii constante a frecvenței.

Cu dispozitivul realizat s-au obținut valori satisfăcătoare ale amplitudinii oscilațiilor la frecvențe mergînd pînă la 33 Hz — la funcționarea la gol — și la frecvențe mai coborîte în cazul funcționării în sarcină.

Din încercările efectuate a rezultat că dispozitivul manifestă în general o stabilitate bună în funcționare. Ca excepție se semnalează funcționarea în condiții caracterizate prin frecvență redusă și unghi mare de decalaj al armăturilor. Astfel, s-a constatat că pentru frecvențe de ordinul $f = 10...15$ Hz și unghiuri de decalaj a armăturilor de ordinul $\alpha = 85°...$ $...90°$, uneori mișcarea organului mobil poate deveni rotitoare, oscilomotorul transformîndu-se în motor.

4. Concluzii

1. S-a conceput, realizat și încercat un nou model experimental de oscilomotor cu cuplu alternativ care permite utilizarea directă a energiei mecanice furnizate la acționarea dispozitivelor care necesită o mișcare alternativă (circulară).

2. Principiul de funcționare exclude necesitatea utilizării unor eventuale resorturi deoarece cuplul rezistent se realizează pe cale electrică.

3. Considerentele teoretice și încercările experimentale au arătat că dispozitivul realizat oscilează sincron cu frecvența sursei de alimentare, amplitudinea oscilațiilor depinzînd de frecvență, de unghiul de decalaj al armăturilor, de momentul de inerție și rezistența de frecări a părții mobile.

4. Posibilitatea realizării unor întrefieruri de dimensiuni foarte reduse (0,2...0,3 mm, în cazul utilizării lagărelor cu rulmenți) și deci a unor circuite magnetice aproape închise, poate asigura o construcție compactă, cu o bună utilizare a fluxului util.

5. Dispozitivul se remarcă prin simplitate și robustețe constructivă, este silențios în funcționare și prezintă siguranță în exploatare.

Primită la 20 I 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de electrotehnică,
Laboratorul de electrotehnică generală

BIBLIOGRAFIE

1. Москвитин А. И., *Электрические машины возвратно-поступательного движения*. Изд. АН СССР, М., 1950.
2. Marinescu M., R.G.É., 1961, **70**, *9*, pp. 453—459.
3. Marinescu M., R.G.É., 1963, **72**, *11*, pp. 565—572.
4. Marinescu M., St. și cerc. de energ. și electrot., 1964, **14**, *1*, pp. 195—201.
5. Marinescu M., Petcu M., Dumitrescu Gh., St. și cerc. de energ. și electrot. 1965, **15**, *3*, pp. 629—641.
6. Saal C., *Studii privind acționările electromecanice cu motoare liniare cu mișcare alternativă*. Teză de doctorat, Institutul politehnic, Iași, 1968.
7. Sherman Adams L., America's Textile Reporter, March 1957, pp. 61—79.
8. Șerban Gh. ș.a., Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI** (**XV**), *3—4*, pp. 489—496.

DISPOSITIF ÉLECTROMAGNÉTIQUE À COUPLE ALTERNATIF

(Résumé)

Dans quelques applications pratiques on utilise des mécanismes qui sont capables à produire un mouvement oscillatoire de translation ou de rotation incomplète. On peut produire un tel mouvement d'une façon directe, par voie électromagnétique, en utilisant des oscillomoteurs électriques.

Dans cet article on présente quelques considérations théoriques et les résultats expérimentaux qui ont été obtenus sur un oscillomoteur électrique à couple alternatif, imaginé et réalisé par les auteurs. On élimine la nécessité d'utiliser des ressorts pour produire le couple résistant et on montre que l'arbre du dispositif oscille synchronisé à la fréquence de la source d'alimentation. L'amplitude des oscillations diminue au fur et à mesure que la fréquence, le moment d'inertie et la résistence de frottement des parties mobiles augmentent ; en même temps elle est proportionelle avec le carré du courant d'alimentation.

L'oscillomoteur présenté est simple, robuste, silencieux et sûr pendant le fonctionnement.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. D. 621.314.263

MULTIPLICATEUR DE FRÉQUENCE À EXCITATION PAR IMPULSIONS

PAR

EMIL SIMION, DANIIL GLIGOR et GEORGE MÎNDRU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Cluj, 22—23 novembre 1969

1. Introduction

La notion d'excitation par impulsions est en général utilisée pour caractériser le fonctionnement des circuits électriques oscillants, excités par des impulsions de tension, appliquées périodiquement, ayant tant la durée d'augmentation que celle de décroissance courtes [1].

La description mathématique des systèmes à impulsions conduit aux équations à différences finies, de la forme :

$$\frac{d^n x}{dt^n} + a_1(t)\frac{d^{n-1}x}{dt^{n-1}} + \ldots + a_n(t)x = \sum_k \sigma_k \delta_{tk}, \tag{1}$$

où σ_k est une constante positive ou négative et δ_{tk} est la fonction ,,impulsion unité'' de Dirac. La fonction de Dirac est de la forme $\delta_{tk} = d\gamma(t)/dt$, où $\gamma(t)$ est la fonction ,,échelon unité'' de Heaviside.

De nombreux modèles de la théorie des oscillations électriques, des systèmes physiques à percussions etc. sont ramenés à l'étude de telles équations à différences finies [2]. Parmi ceux-ci on peut considérer les multiplicateurs de fréquence à excitation par impulsions.

Les multiplicateurs de fréquence à excitation par impulsions sont utilisés surtout dans la radiotechnique mais ils ont trouvé tout récemment nombre d'applications dans des autres domains de l'électrotechnique, Par exemple on peut citer l'utilisation des excitations par impulsions dans l'un des types des schémas ferrorésonants [1].

Dans ce travail on présente un multiplicateur de fréquences impaires à excitation par impulsions.

2. Considérations théoriques sur la multiplication de la fréquence dans les circuits électriques excités par impulsions

Dans la fig. 1 on a représenté le schéma du multiplicateur de fréquence. Les conditions qui déterminent l'apparition des oscillations dans ce schéma sont complexes, dues au couplage qui existe entre le circuit primaire (r_1, L_1, C_1) et celui secondaire (r_2, L_2, C_2), accordés sur des fréquences différentes.

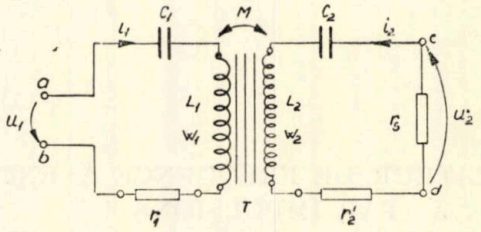


Fig. 1. — Schéma du multiplicateur de fréquence.

On considère que les éléments du circuit de la fig. 1 sont linéaires et en ce cas les théorèmes de Kirchhoff conduissent au système suivant d'équations intégro-différentielles :

$$(2)\qquad \begin{cases} u_1 = \dfrac{1}{C_1}\displaystyle\int i_1 \mathrm{d}t + r_1 i_1 + (L_1 - M)\dfrac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} + M\dfrac{\mathrm{d}(i_1 + i_2)}{\mathrm{d}t}, \\ -u_2 = \dfrac{1}{C_1}\displaystyle\int i_2 \mathrm{d}t + r_2' i_2 + (L_2 - M)\dfrac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t} + M\dfrac{\mathrm{d}(i_1 + i_2)}{\mathrm{d}t}. \end{cases}$$

Si l'impédance du récepteur est purement active (r_s), on introduit la notation

$$(3)\qquad r_2 = r_2' + r_s .$$

On applique aux bornes a-b une tension „crénelée", représentée graphiquement dans la fig. 2 ; cette tension a l'expression analytique :

$$u_1 = \sum_{k=0}^{\infty} s_k \gamma_{tk},$$

où :

$$s_0 = E_0, \quad s_k = (-1)^k 2E_0, \quad \text{et} \quad \gamma_{tk} = \gamma_{t-k\tau} .$$

Dans ces conditions, par dérivation, le système (2) devient :

$$(4)\qquad \begin{cases} M\dfrac{\mathrm{d}^2 i_2}{\mathrm{d}t^2} + L_1\dfrac{\mathrm{d}^2 i_1}{\mathrm{d}t^2} + r_1\dfrac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} + \dfrac{i_1}{C_1} = \displaystyle\sum_{k=1}^{\infty} s_k \delta_{tk}, \\ M\dfrac{\mathrm{d}^2 i_1}{\mathrm{d}t^2} + L_2\dfrac{\mathrm{d}^2 i_2}{\mathrm{d}t^2} + r_2\dfrac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t} + \dfrac{i_2}{C_2} = 0. \end{cases}$$

Le système d'équations (4) conduit à une seule équation à différences finies de la forme (1).

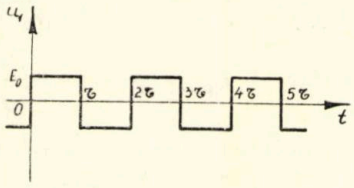


Fig. 2. — Graphique de la tension primaire u_1.

On peut résoudre le systéme (4) à l'aide du calcul opérationnel ; en ce cas l'expression du courant i_2, qui nous interesse, a la forme opérationnelle :

$$I_2(p) = \frac{-E_0 M p^2 [1 - e^{-p\tau} + e^{-2p\tau} + \cdots + (-1)^k e^{-kp\tau} + \cdots]}{(L_1L_2 - M)^2 p^4 + (L_1r_2 + L_2r_1)p^3 + (L_2/C_1 + r_1r_2 + L_1/C_2)p^2 + (r_2/C_1 + r_1/C_2)p + 1/C_1C_2},$$

où p est l'opérateur de la transformation Heaviside. Si le couplage est parfait ($M^2 = L_1L_2$) et en considérant le circuit primaire sans condensateur ($1/C_1 = 0$) l'expression ci-dessus se simplifie et devient :

$$I_2(p) = \frac{-E_0 M p [1 - e^{-p\tau} + \cdots + (-1)^k e^{-kp\tau} + \cdots]}{(L_1r_2 + L_2r_1)p^2 + (r_1r_2 + L_1/C_2)p + r_1/C_2}. \tag{5}$$

On peut écrire la relation (5) sous la forme équivalente :

$$I_2(p) = I_{21}(p) + I_{22}(p) + \cdots + I_{2k}(p) + \cdots \tag{6}$$

où les courants à indice double satisfont à la relation :

$$I_{2k}(p) = -I_{2(k-1)}(p)e^{-p\tau}.$$

L'original de ces courants vérifie la relation :

$$i_{2k}(t) = -i_{2(k-1)}(t - \tau)\gamma\ (t - \tau).$$

Pour que le courant $i_2(t)$ soit oscillant il faut que les racines du trinôme qui se trouve au dénominateur de l'équation (5) soient complexes :

$$p_{1,2} = -\alpha \pm j\beta.$$

Dans ce cas la première composante du courant devient :

$$i_{21}(t) = \frac{ME_0e^{-\alpha t}}{a \sin \varphi} \sin (\beta t - \varphi)\gamma(t), \tag{7}$$

où :

$$\alpha = -\frac{r_1 r_2 + L_1/C_2}{2(L_1 r_2 + L_2 r_1)}, \quad \beta = \frac{\sqrt{4r_1^2 L_2/C_2 - (r_1 r_2 - L_1/C_2)^2}}{2(L_1 r_2 + L_2 r_1)},$$

$$a = L_1 r_2 + L_2 r_1, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{\beta}{\alpha}.$$

La pseudopulsation β doit être réele, c'est-à-dire :

$$\Delta = 4r_1^2 \frac{L_2}{C_2} - \left(r_1 r_2 - \frac{L_1}{C_2}\right)^2 > 0. \tag{8}$$

De cette inégalité on peut déterminer la valeur de la capacité C_2 :

$$C_{2(1,2)} = \frac{r_2 L_1 + 2r_1 L_2 \pm 2\sqrt{r_1 L_2 (r_2 L_1 + r_1 L_2)}}{r_1 r_2^2}$$

Il en résulte que la capacité C_2 doit être comprise entre les valeurs :

$$C_{2(1)} < C_2 < C_{2(2)}.$$

En particulier, si $r_1 \gg r_2$, c'est-à-dire si le courant primaire garde la même forme que la tension appliquée, nous avons :

$$C_{2(1)} \cong \frac{L_1}{r_1 r_2} \text{ et } C_{2(2)} \cong \frac{4L_2}{r_2^2}.$$

Pour les autres composantes du courant $i_2(t)$ on obtient.

$$i_{2k}(t) = (-1)^k \frac{ME_0 \, e^{-\alpha(t-k\tau)}}{a \sin \varphi} \sin [\beta(t - k\tau) - \varphi]\gamma(t - k\tau). \tag{9}$$

Conformément à la rélation (6) le courant total sera :

$$i_2(t) = \sum_{k=0}^{\infty} i_{2k}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{ME_0 \, e^{-\alpha(t-k\tau)}}{a \sin \varphi} \sin [\beta(t - k\tau) - \varphi]\gamma(t - k\tau). \tag{10}$$

On obtient le courant i_2 sous la forme d'oscillations amorties ayant pour valeur de la fréquence un multiple de la tension primaire, l'ordre de multiplicité en étant $k = \beta\tau/\pi$.

Pour que le courant $i_2(t)$ ait une valeur différente de zéro il faut que tous les termes de la somme (10) gardent le même signe. Cette condition est satisfaite pour un k impair, c'est-à-dire si l'on réalise une multiplication de la fréquence d'ordre impair.

L'expression (10) du courant $i_2(t)$ peut être mise sous la forme :

$$i_2(t) = \frac{ME_0}{a \sin \varphi} K_k \sin (\beta t - \varphi), \tag{11}$$

où :

$$K_k = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\alpha(t-k\tau)} \gamma(t - k\tau). \tag{12}$$

Le système est stable si la somme (12) a une limite finie, c'est-a-dire si :

$$\lim_{\substack{k\to\infty \\ t\to\infty}} K_k \neq \infty.$$

En notant $\varepsilon = t - k\tau$, $(0 < \varepsilon < \tau)$, la limite (12) a la valeur :

$$\lim_{\substack{k\to\infty \\ t\to\infty}} K_k = \frac{e^{\alpha\tau} e^{-\alpha\varepsilon}}{e^{\alpha\tau} - 1} = A_\varepsilon. \tag{13}$$

Pour $\varepsilon = 0$ on a $A_{\varepsilon(0)} = e^{\alpha\tau}/(e^{\alpha\tau} - 1)$, tandis que pour $\varepsilon = \tau$, il résulte $A_{\varepsilon(\tau)} = 1/(e^{\alpha\tau} - 1)$.

Par conséquent lim K_k varie entre les valeures $A_{\varepsilon(0)}$ et $A_{\varepsilon(\tau)}$ en fonction de ε, comme l'on peut observer dans la fig. 3.

Dans l'intervalle de temps qui sépare deux impulsions consécutives (impulsions de signes contraires) l'amplitude du courant oscillant $i_2(t)$ diminue de la valeur $A_{\varepsilon(0)} ME_0/a \sin\varphi$ jusqu'à la valeur $A_{\varepsilon(\tau)} ME_0/a \sin\varphi$. Cette différence est d'autant plus grande que l'amortissement α et la demipériode τ sont plus grandes.

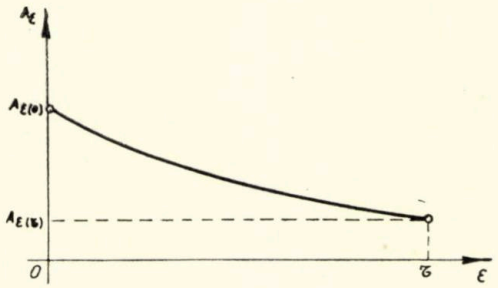


Fig. 3. — La courbe $A_\varepsilon(\varepsilon)$, $(0 < \varepsilon < \tau)$.

Le système devient instable si $A_\varepsilon = \lim_{\substack{k\to\infty \\ t\to\infty}} K_k = \infty$, c'est-à-dire si $e^{\alpha\tau} - 1 = 0$, relation qui est satisfaite pour $\alpha = 0$ et $\tau \neq \infty$ ou $\tau = 0$ et $\alpha \neq \infty$. Ces cas ne sont pas rencontrés dans la practique.

Observation. Si $\tau = 2k\pi/\beta$ alors $i_2(t)$ (v. la rélation (10)) est nul pour chaque $t < \tau$. Il en résulte que si l'on applique dans le circuit une tension de la forme représentée dans la fig. 2 (fonction impaire), on obtient seulement une multiplication impaire de la fréquence.

3. Résultats expérimentaux

On a utilisé un circuit électrique ayant le schéma représenté dans la fig. 1 ; le transformateur T était réalisé par des tôles de permalloy, avec la section du noyau 6 × 12 mm, ayant les enroulements de fil de cuivre Ø 0,25 mm, le nombre des spires de l'enroulement primaire en étant égal avec celui de l'enroulement secondaire ($w_1 = w_2 = 200$). La caractéristique $U = f(I)$ du transformateur utilisé est représentée dans la fig. 4.

La tension u_1 obtenue à l'aide d'un générateur de signaux réctangulaires, appliquée aux bornes a-b, a été de la forme d'un train de signaux comme celui représenté dans la fig. 2, ayant la valeur efficace de 30 V et une fréquence $f = 100$ Hz. La valeur efficace du courant primaire a été de 3,70 mA, telle que le transformateur T a fonctionné dans le domaine linéaire de la caractéristique.

Le circuit utilisé ne contient pas des condensateurs dans le primaire et la charge du secondaire, purement active, est de 10 Ω.

Dans les fig. 5...8 sont données les oscillogrammes du courant $i_2(t)$ du circuit secondaire pour les fréquences $3f_1$, $5f_1$, $7f_1$, $9f_1$, obtenues pour différentes valeurs de la capacité C_2.

Les résultats acquis sont donnés dans le tableau 1.

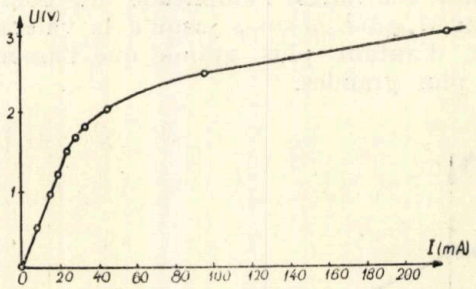
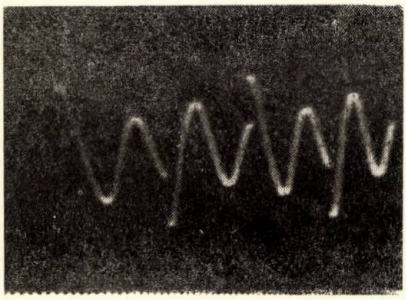


Fig. 4. — La caractéristique $U = f(I)$ du transformateur.

Tableau 1

$U_{1\Omega}$ V	I_1 mA	f_1 Hz	f_2 Hz	C_2 μF	Fig.
30	3,7	100	$3f_1$	4	5
30	3,7	100	$5f_1$	1,5	6
30	3,7	100	$7f_1$	0,7	7
30	3,7	100	$9f_1$	0,47	8

On peut obtenir des impulsions de tension aux bornes primaires du transformateur T, qui simulent la fonction $\sum_k s_k \gamma_{tk}$, si l'on alimente le primaire avec un courant sinusoïdal i_1 capable à saturer le noyau. Par consé-



pig. 5. — Oscillogramme de courant $i_2(t)$ Four $f_2 = 3f_1$ (transformateur saturé).

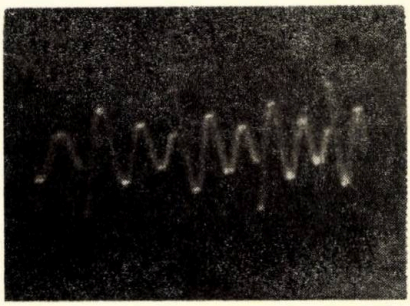


Fig. 6. — Oscilogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2 = 5f_1$ (transformateur saturé).

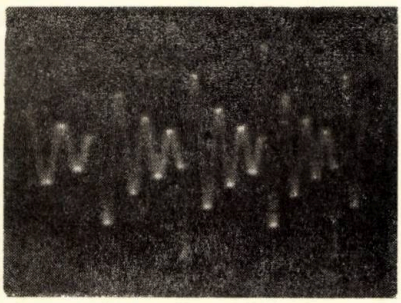


Fig. 7. — Oscillogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2 = 7f_1$ (transformateur saturé).

Fig. 8. — Oscillogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2 = 9f_1$ (transformateur saturé).

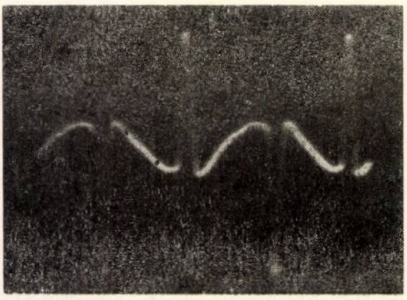


Fig. 9. — Oscilogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2=3f_1$ (transformateur nonsaturé).

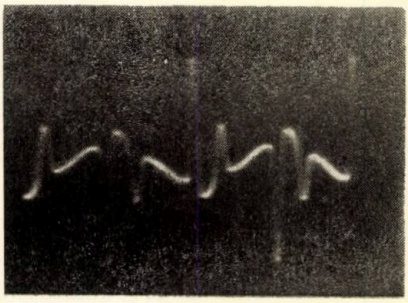


Fig. 10. — Oscilogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2=5f_1$ (transformateur nonsaturé).

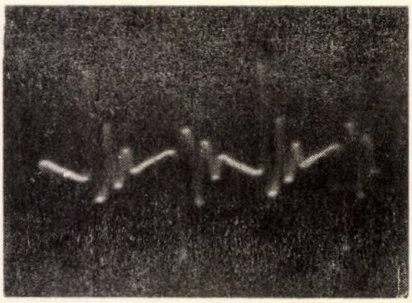


Fig. 11. — Oscilogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2=7f_1$ (transformateur nonsaturé).

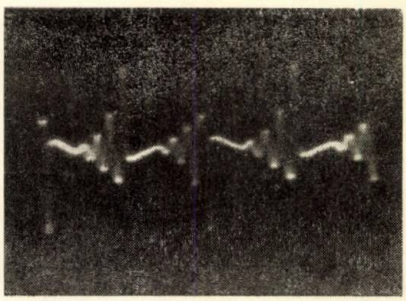


Fig. 12. — Oscilogramme du courant $i_2(t)$ pour $f_2=9f_1$ (transformateur nonsaturé).

quent dans une deuxième série d'expérimentations on a utilisé un courant sinusoïdal ayant la valeur efficace de 80 mA, tel que le transformateur T fonctionne dans la zone de saturation de la caractéristique.

Les résultats expérimentaux, illustrés dans les oscillogrammes des fig. 9...12, sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

$U_1 \sim$ V	I_1 mA	f_1 Hz	f_2 Hz	C_2 μF	Fig.
24	80	50	$3f_1$	11	9
24	80	50	$5f_1$	6	10
24	80	50	$7f_1$	2,6	11
24	80	50	$9f_1$	1,9	12

4. Conclusions

Si le rapport des fréquences (f_2/f_1) est plus grand, alors l'effet de l'amortissement des oscillations du courant est plus fort.

L'amortissement des oscillations peut être diminué en rendant plus petite la constante d'amortissement, par la modification des paramètres constructifs du circuit ou par la réalisation d'un multiplicateur de fréquences à l'excitation par des impulsions avec un grand nombre d'étages.

On peut obtenir une multiplication paire de la fréquence primaire par l'application aux bornes primaires d'une tension représentée par une fonction paire.

Institut Polytechnique, Cluj

BIBLIOGRAPHIE

1. Geyger W. A., *Dispozitive magnetice neliniare*. Ed. Tehn., Buc., 1968, (trad. de l'anglais).
2. Halanay A., Wexler D., *Teoria calitativă a sistemelor cu impulsuri*. Ed. Acad. R.S.R., Buc. 1968.
3. Angot A., *Complemente de matematici pentru inginerii din electrotehnică și telecomunicații*. Ed. Tehn., Buc., 1965, (trad. du français).

MULTIPLICATOR DE FRECVENȚĂ CU EXCITAȚIE PRIN IMPULSURI

(Rezumat)

Se studiază teoretic multiplicarea frecvenței, într-o schemă cu excitație prin impulsuri. Se redau rezultatele experimentale obținute pentru multiplicarea impară a frecvenței, cu ordinul de multiplicitate 3, 5, 7 și 9.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Schema multiplicatorului de frecvență.
Fig. 2. — Graficul tensiunii primare u_1.
Fig. 3. — Curba $A_\varepsilon(\varepsilon)$, $(0 < \varepsilon < \tau)$.
Fig. 4. — Caracteristica $U = f(I)$ a transformatorului
Fig. 5. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 3f_1$ (transformator saturat).
Fig. 6. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 5f_1$ (transformator saturat).
Fig. 7. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 7f_1$ (transformator saturat).
Fig. 8. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 9f_1$ (transformator saturat).
Fig. 9. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 3f_1$ (transformator nesaturat).
Fig. 10. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 5f_1$ (transformator nesaturat).
Fig. 11. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 7f_1$ (transformator nesaturat).
Fig. 12. — Oscilograma curentului $i_2(t)$ pentru $f_2 = 9f_1$ (transformator nesaturat).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. Z. 621.317.734

TERAOHMMETRU UTILIZÎND LOGOMETRU ELECTROSTATIC CU VARIAŢIE DE TENSIUNE

DE

M. ANTONIU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Cluj, din 10—12 octombrie 1968

1. Introducere

Teraohmmetrele cu citire directă, lucrează de obicei pe principiul măsurării căderii de tensiune pe o rezistenţă cunoscută, legată în serie cu rezistenţa de măsurat, utilizînd în acest scop un voltmetru electronic sau unul electrostatic [1]...[3]. Ambele variante prezintă însă dezavantajul că tensiunea de alimentare a circuitului de măsură trebuie să fie stabilizată.

Teraohmmetrul descris în lucrarea de faţă, are, în principiu, un acelaşi circuit de măsură, dar utilizînd un mecanism de măsură logometric elimină necesitatea stabilizatorului de tensiune. Aparatul este mai simplu şi mai ieftin decît cele menţionate mai sus şi dă rezultate bune la măsurările de tip industrial a rezistenţelor de izolaţie foarte mari.

Logometrul electrostatic utilizat este de tipul cu variaţie de tensiune [4]. La acesta, spre deosebire de logometrul electrostatic clasic [5], dependenţa celor două cupluri active de unghiul de rotire al organului mobil, se realizează nu prin modificarea corespunzătoare a geometriei electrozilor activi, ci prin variaţia tensiunilor de intrare ale electrozilor, cu ajutorul a două divizoare capacitive de tensiune, alcătuite şi comandate de însuşi mecanismul logometric.

Faţă de tipul clasic, logometrul cu variaţie de tensiune are geometria mai simplă şi factorul de calitate sensibil mai ridicat. El a dat rezultate bune, funcţionînd în schemă de frecvenţmetru [4], iar în cele ce urmează va fi analizat în schemă de teraohmmetru — problemă care nu este tratată în literatura de specialitate.

2. Schema de principiu a teraohmmetrului

În fig. 1 se indică schema de principiu a teraohmmetrului propus Aici, circuitul de măsură — constituit din rezistența de măsurat R_x și rezistența de referință R_2 legate în serie — este alimentat cu tensiunea continuă nestabilizată U, furnizată de către convertorul K_v, care la rîndul său este alimentat de către sursa E. Tensiunile U_1 și U_2, furnizate de circuitul de măsurat, alimentînd logometrul electrostatic cu variație de tensiune, produc o deviație α, care depinde de R_x dar independentă față de variațiile, în anumite limite, ale tensiunii de alimentare U.

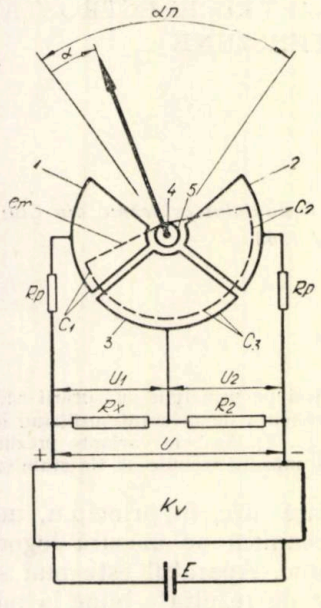


Fig. 1

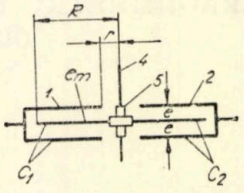


Fig. 2

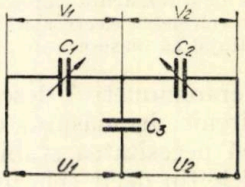


Fig. 3

3. Logometrul electrostatic cu variație de tensiune

În fig. 1 și 2 se indică structura iar în fig. 3 — schema electrică a acestui tip de logometru. Aici, electrodul mobil e_m împreună cu electrozii ficși *1*, *2*, *3*, formează capacitățile active C_1 și C_2 — în care se dezvoltă cuplurile direct și respectiv oponent — precum și capacitatea divizoare C_3; e_m este izolat electric față de axul *4*, cu ajutorul bucșei *5*. Rezistențele de protecție R_p servesc la limitarea curenților în caz de scurtcircuit între electrozii activi.

3.1. Ecuația de funcționare și forma scării gradate

Tensiunile de intrare în mecanismul logometric, așa cum rezultă din fig. 1, satisfac relațiile:

$$U_1 = U\frac{\mu}{1+\mu}, \quad U_2 = \frac{U}{1+\mu}, \tag{1}$$

unde s-a folosit notația

$$\mu = \frac{R_x}{R_2}; \tag{2}$$

tensiunile de intrare la electrozii activi (fig. 3) sînt date de:

$$V_1 = \frac{U_1(C_1+C_2)+U_2C_2}{C_1+C_2+C_3}, \quad V_2 = \frac{U_2(C_1+C_3)+U_1C_1}{C_1+C_2+C_3}. \tag{3}$$

La deducerea expresiilor (3) s-a presupus că R_x și R_2 sînt mici în comparație cu rezistențele de izolație ale condensatoarelor C_1, C_2 și C_3, ceea ce practic are loc dacă R_x este cel mult de ordinul zecilor de TΩ iar izolația părților sub tensiune a condensatoarelor menționate este de bună calitate, de exemplu din polistiren.

După cum se poate observa din fig. 1, capacitățile active sînt de forma:

$$C_1 = C_{10} + K\alpha, \quad C_2 = C_{20} - K\alpha, \tag{4}$$

unde

$$K = \frac{\beta C_{1n}}{\alpha_n} \tag{5}$$

și în care

$$\beta = \frac{C_{1n}-C_{10}}{C_{1n}} = \frac{C_{20}-C_{2n}}{C_{20}} \tag{6}$$

reprezintă factorul de utilizare electrostatică.

Aici, C_{10}, C_{20} și C_{1n}, C_{2n} reprezintă valorile capacităților corespunzătoare pentru $\alpha = 0$ și respectiv $\alpha = \alpha_n$; ele satisfac egalitățile $C_{10} = C_{2n}$, $C_{20} = C_{1n}$. Utilizînd acum (5) și (6) expresiile (4) devin:

$$C_1 = C_{1n}[1-\beta(1-\eta)], \quad C_2 = C_{20}(1-\beta\eta), \tag{4'}$$

în care

$$\eta = \frac{\alpha}{\alpha_n} \tag{7}$$

reprezintă deviația raportată.

În fine, ținînd cont de (4'), expresiile (3) pot fi puse sub forma:

$$V_1 = \frac{U_1\psi_2 + U_2(\psi_2 - 1)}{a}, \quad V_2 = \frac{U_1(\psi_1 - 1) + U_2\psi_1}{a}, \tag{8}$$

unde s-au folosit substituțiile:

$$\psi_1 = 1 + b[1 - \beta(1 - \eta)], \quad \psi_2 = 1 + b(1 - \beta\eta), \tag{9}$$

$$a = 1 + b(2 - \beta), \tag{10}$$

cu

$$b = \frac{C_{1n}}{C_3} = \frac{C_{20}}{C_3}. \tag{11}$$

Datorită tensiunilor V_1 și V_2, asupra organului mobil al mecanismului logometric acționează cuplurile:

$$M_1 = \frac{1}{2}V_1^2\frac{dC_1}{d\alpha} = \frac{KV_1^2}{2}, \quad M_2 = -\frac{KV_2^2}{2}, \tag{12}$$

primul, în sensul de creștere a deviației α (cuplul direct), iar al doilea, în sens contrar primului (cuplul oponent). Din condiția de echilibru $M_1 = M_2$ rezultă $V_1 = V_2$, de unde, utilizînd (1) și (8), se ajunge la ecuația de funcționare căutată:

$$m(2\eta - 1) = \frac{\mu - 1}{\mu + 1}, \tag{13}$$

în care:

$$m = \beta b \tag{14}$$

reprezintă un parametru al logometrului.

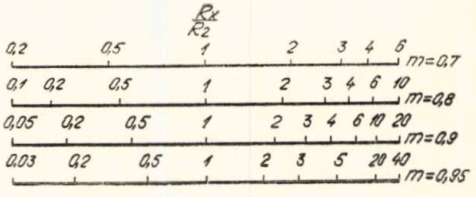


Fig. 4

În fig. 4 se reprezintă forma scării gradate, trasată în baza relației (13); se observă că distribuția diviziunilor este similară cu cea întîlnită, în mod obișnuit, la teraohmmetre [1].

3.2. Expresii de calcul

Plecînd de la (12), cuplul stabilizant specific [6], abstracţie făcînd de semn, este dat de relaţia:

$$M_s' = \frac{\partial}{\partial \alpha}(M_1 + M_2) = \frac{b\beta^2 U^2 C_{1n}}{a^2 \alpha_n^2}. \tag{15}$$

Pe de altă parte, în baza fig. 1 şi 2, neglijînd efectul de margine, se obţin relaţiile:

$$C_{10} = \frac{\varepsilon}{e}(R^2 - r^2) \approx \frac{\varepsilon R^2 \delta}{e}, \quad C_{1n} \approx \frac{\varepsilon R^2}{e}(\alpha_n + \delta), \tag{16}$$

care asociate cu (6) şi (15) conduc la:

$$\beta = \frac{1}{1 + \delta/\alpha_n} \tag{17}$$

şi respectiv

$$R^2 = \frac{e\alpha_n [1 + b(2 - \beta)]^2 M_s'}{\varepsilon \beta b U^2}. \tag{18}$$

Relaţia (18) este fundamentală pentru dimensionarea mecanismului logometric.

În relaţiile de mai sus ε reprezintă permitivitatea dielectricului (aerul) dintre electrozii activi, e — distanţa dintre aceştia, iar δ — unghiul de întrepătrundere dintre electrodul fix *1* şi electrodul mobil e_m (fig. 1), cînd $\alpha = 0$.

Un calcul simplu, bazat pe utilizarea relaţiilor (1) şi (8), arată că tensiunea cea mai mare dintre electrozii activi apare la bornele lui C_1 cînd $R_x \gg R_2$ şi $\alpha = 0$. Notînd această tensiune cu V_{1M} se găseşte:

$$V_{1M} = \frac{(1 + b)U}{1 + b(2 - \beta)}$$

şi în consecinţă distanţa dintre electrozii activi se poate calcula cu relaţia:

$$e = \frac{(1 + \beta)U}{E_L[1 + b(2 - \beta)]}, \tag{19}$$

în care E_L reprezintă intensitatea maximă admisă pentru cîmpul electric de lucru dintre electrozii activi. Pentru aceasta din urmă, la tensiuni sub 6 kV, practica recomandă valorile $E_L = 0{,}4...0{,}7$ kV (ef/mm) [7].

În fine, notînd cu θ unghiul la centru al electrodului mobil e_m şi cu θ_1, θ_2, θ_3 unghiurile la centru ale electrozilor ficşi *1*, *2*, *3* din fig. 1, se obţin relaţiile:

(20) $\theta = \theta_2 + \theta_2 + \delta, \quad \theta_1 = \theta_2 = \alpha_n + \delta, \quad \theta_3 = (\alpha_n + \delta)/b.$

4. Exemplu de calcul și construcție

Fie de realizat un teraohmmetru destinat măsurării rezistențelor de izolație de ordinul teraohmmilor.

4.1. Circuitul de măsură

Se alege ca sursă de tensiune U, un convertor static tranzistorizat de tipul celor utilizate la megohmmetrele românești „IRME 2500 V" [8], iar ca rezistență de referință $R_2 = 10^{12}\ \Omega = 1\ T\Omega$.

4.2. Mecanismul logometric

Se alege forma scării gradate, cea corespunzătoare pentru $m = 0{,}8$ și se impun datele: $M_3' = 3\ \mu Nm/rad$, $\alpha_n = 70°$, $\delta/\alpha_n = 0{,}3$, $E_L = 0{,}6\ kV/mm$. Cu ajutorul acestora, utilizînd relațiile (17), (14), (19), (18) și (20) se obțin: $e = 3{,}5$ mm, $R = 37$ mm, $\theta = 200°$, $\theta_1 = \theta_2 = 92°$, $\theta_3 = 88°$.

Mecanismul logometric construit pe baza calculelor de mai sus este arătat în fig. 5; notațiile de aici au semnificația din fig. 1. Electrozii activi (*1, 2, 3* și e_m) sînt din aluminiu iar izolația părților sub tensiune este din polistiren.

Logometrul construit se încadrează în clasa de precizie 1,5 iar teraohmmetrul, în clasa 5; diminuarea calității teraohmmetrului se datorește slabei precizii a rezistenței de referință R_2, folosită. O comparație a distribuției diviziunilor de pe scara modelului construit cu cea teoretică din fig. 4 ($m = 0{,}8$), arată o bună concordanță.

Teraohmmetrul realizat astfel (în condițiile unui atelier obișnuit de mecanică fină) are o construcție simplă și dă rezultate bune la măsurători de precizie industrială. Față de aparatele similare, el prezintă avantajul de a fi mai simplu și mai ieftin. Acest aparat ar putea fi construit în țară, de exemplu la „IRME", Sibiu, la un preț de cost sensibil mai scăzut decît cel al teraohmmetrelor procurate din import.

5. Concluzii

1. Avînd o izolație de bună calitate la părțile sub tensiune, logometrul cu variație de tensiune poate funcționa și cu tensiuni de alimentare continue, însușire probată de funcționarea satisfăcătoare a acestuia, în schemă de teraohmmetru.

2. Teraohmmetrul pe bază de logometru electrostatic cu variație de tensiune are o construcție simplă și dă rezultate bune la măsurarea, cu

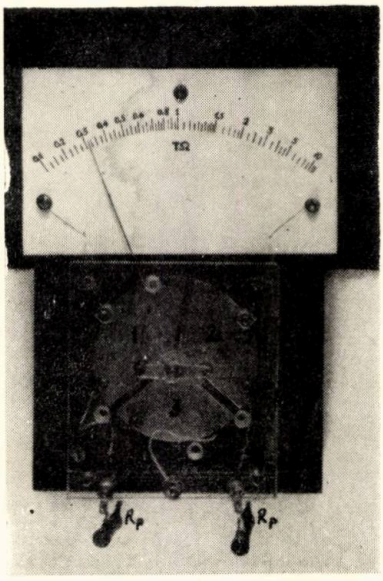


Fig. 5

precizie industrială, a rezistențelor de izolație foarte mari. Clasa de precizie a aparatului este condiționată în bună măsură de precizia rezistenței de referință.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de măsuri și mașini electrice

BIBLIOGRAFIE

1. Frommhold E. A. ș.a., *Kritische Bemerkungen über Teraohmmeter und Geräte zur Messung von Isolationswiderständen.* Elektrie, 1961, *2*, S. 56.
2. Palm A., *Elektrische Messgeräte und Messeinrichtungen.* Springer Verlag, Berlin, 1963, S. 314.
3. Oehme F., *Messung extrem hoher Isolationswiderstande.* Bull. ASEV, 1964, S. 1080.
4. Antoniu M., *Logometru electrostatic funcționînd cu variație de tensiune.* Bul. Inst. polit. Iași, 1969, **XV (XIX)**, *1—2*, s. III, p. 63.
5. Palm A., *Sonderanwendungen des elektrostatisches Messprinzip.* ATM, Mai 1955.
6. Arutiunov V. O., *Instrumente și aparate de măsurat.* EES, Buc. 1952, p. 382, (trad. din l. rusă)
7. Drysdale C. V. ș.a., *Electrical Measuring Instruments.* Vol. **I**, London, 1952, Ch. **10.**
8. Constantinescu V., *Măsurarea rezistenței de izolație.* Buc., 1967, p. 31.

TÉRAOHMMÈTRE UTILISANT UN LOGOMÈTRE ÉLECTROSTATIQUE À VARIATION DE TENSION

(Résumé)

On analyse le fonctionnement du logomètre électrostatique à variation de tension dans une schéma de téraohmmètre, en établissant l'équation de fonctionnement et les principaux relations de calcul. On donne un exemple de calcul et construction pour un téraohmmètre ayant les limites de mesure 0,1 ... 10 TΩ et la tension du convertisseur transistorisé 2 500 V. L'appareil a la classe de précision 5 tandis que celle du logomètre est 1,5. Le téraohmmètre réalisé est très simple, sufissamment robuste et adéquat pour la mesure des très grandes résistances d'isolement.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D.C. 621.313.322; 621.317.6

ON A RECUPERATIVE METHOD OF DRAWING THE SYNCHRONOUS MACHINE CHARACTERISTICS

BY

RĂZVAN MĂGUREANU, I. ANDRONE and AL. POPESCU

Paper presented at the Scientific Session of the Polytechnic Institute of Timişoara, March 1966

1. Introduction

For the study of operation of a synchronous machine connected at infinite bus, the determination of the electromagnetic power as a function of power angle and the geometric locus of the stator current for different loads is of special interest.

The literature [3], [4] indicate a series of determination methodes for the electromagnetic power characteristics as a function of power angle, but only for the steady-state operation values of the power angle. If the power angle exceeds the critical value, the machine becomes unstable and is no longer synchronised.

In this paper we propose a new method for experimental determination of the electromagnetic power characteristic and the geometric locus of the stator current of the machine, based on the artificial variation of the power angle in the 0 to 360 el. deg. interval, corresponding to a full cycle in wich the machine will operate either as a motor or generator.

2. Description of the Method

The test machine is driven at synchronous speed by a synchronous motor or synchronised induction motor. The stator of the test machine is supplied by means of the induction regulator having a positive sequence three phase voltage system, with variable amplitude and changing phase from 0 to 360 el. degr. (Fig. 1).

Because of the mechanical coupling existing between the machines the angle δ will appear between the d-axis of the rotor and the airgap rotating field of the test machine. The bus connection of the machine is made when $\delta = 0$. In the general use of the synchronous machine with

salient poles operating at infinite bus in a m phased system, the machine having an E_0 electromotive force, an internal angle δ, the longitudinal and transversal synchronous reactances X_d, X_q, the electromagnetic power is given by:

$$P_M = \frac{mE_0U}{X_d} \sin \delta + \frac{mU^2}{2} \cdot \frac{X_d - X_q}{X_dX_q} \sin 2\delta. \tag{1}$$

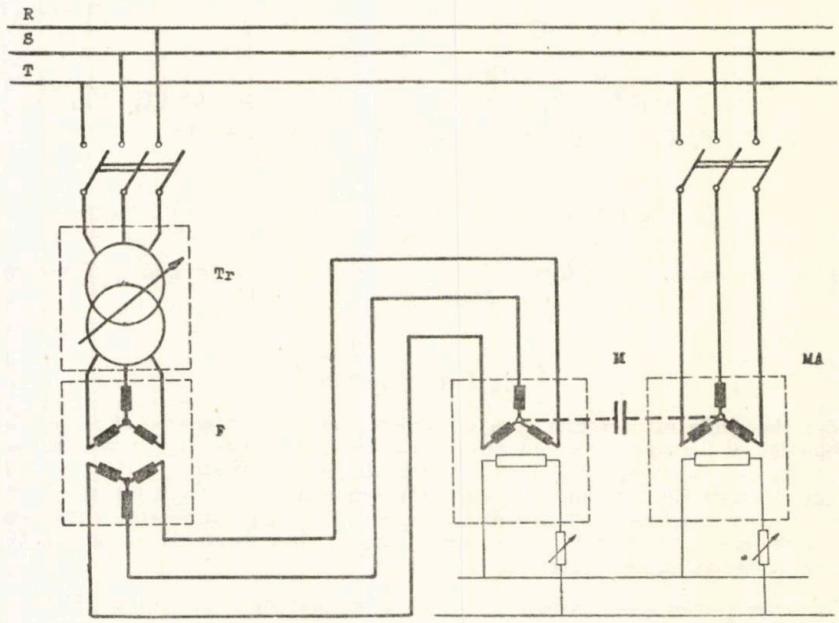


Fig. 1.

In this formula the active voltage drop is neglected.

If the power angle varies, all the other parameters remaining constant, the electromagnetic power formula becomes:

$$P_M = A \sin \delta + B \sin 2\delta. \tag{2}$$

The resulting analysis of (2) is that the test machine will operate both as motor or generator, depending on the sign of the power angle; according to the sign of the electromagnetic power the driving machine will operate respectively as a generator and as a motor.

For the artificial variations of the power angle δ we will obtain a corresponding variation of the loads of the two machines.

If we exceed the critical value of the power angle wich corresponds to the maximum electromagnetic power, the test machine will maintained in synchronous speed by the second machine.

The method is recuperative one in wich the energy supllied by the network to a machine is restituted to the network by the other machine (less the losses in the group of machines).

3. Test Results

A 10 kVA, 380 V, 1500 r.p.m. star connected synchronous machine was selected for tests. The machine was coupled with a 20 kW, 380 V, 1420 r.p.m. star connected synchronised inductive machine.

Test circuit is shown in fig. 1.

The delivered powers to and by the machines as well as the currents and power angles of the machines were measured. The power angles were measured by means of a small generator mounted on the shaft. Field currents were maintained constant throughout the tests.

With the given experimental data the curves of these values are drawn as a function of power angle (Fig. 2).

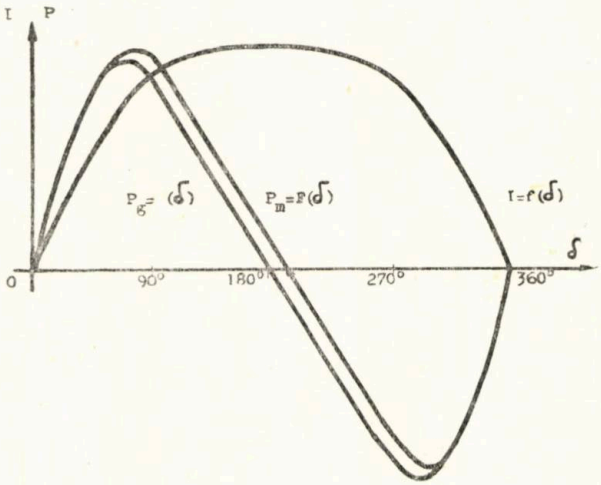


Fig. 2.

Let us consider P_A the power delivered to or by the machine A, P_B the power delivered to or by the machine B (the driving machine), I_A and P_{MA} the current and power (electromagnetic) of the first machine. A considerable difference is observed between the delivered powers to and by the test machine when the machine operates as motor and as generator. The difference is due to copper, iron and stray losses in the machine.

The electromagnetic power for the test machine as generator is:

$$P_{MA} = P_A + p_{\mathrm{Cu}\,A} + p_{iA} + p_{sA} = P_A + \Delta P, \tag{3}$$

and as motor:

$$P_{MA} = P_A + P_{\mathrm{Cu}\,A} - p_{iA} - p_{sA} = P_A - \Delta P. \tag{4}$$

By means of an ordinary method these losses are measured and then added or substracted with the measured power shown on the wattmeter. The curve of electromagnetic power is thus determined.

The same result can be obtained in the assumption that the active drop in voltage is neglected; electromagnetic power is null at $\delta_A = 180$ el. deg. and we can say that the electromagnetic power in generator system for a power angle δ_A is equal in absolute values to the electromagnetic power in motor system for power angle $360 - \delta_A$ el. deg.

For $\delta = \delta_A$ and $\delta = 360 - \delta_A$, stator current and electromotive force are equal and consequently copper, iron and stray losses for both systems are equal:

$$\Delta P_{\delta_A} = \Delta P_{360-\delta_A} = \Delta P. \tag{5}$$

When the test machine operates as a motor, the power delivered by the network to the machine is equal to the electromagnetic power additioning the losses in the machine; if the machine operates as a generator the power delivered by the machine to the network is equal to the electromagnetic power less the machine losses:

$$\begin{cases} P_{MA\delta_A} - \Delta P = P_{A\delta_A} & \text{for generator,} \\ P_{MA(360-\delta_A)} + \Delta P = P_{A(360-\delta_A)} & \text{for motor,} \end{cases} \tag{6}$$

therefore in absolute values:

$$2\Delta P = P_{A(360-\delta_A)} - P_A \delta_A . \tag{7}$$

Thus for diverse values of power angle, the wattmeter will give us the electromagnetic power of the machine for a zone from 0 to 360 el. deg. The voltage test was made at 200 V and $E = U = 200$ V; the maximum electromagnetic power was 2 520 W for values of power angle equal to 72 el. deg., differing from 90 el. deg. due to the magnetic anysotropia of torque.

4. Geometric Locus of Stator Current of Synchronous Machine

The equation of the geometric locus of salient pole synchronous machine current is:

$$\underline{I} = \frac{\underline{U}}{R_a^2 + X_d X_q}\left[-R_a + \mathrm{j}\frac{1}{2}(X_d + X_q)\right] + \frac{E_0}{R_a^2 + X_d X_q}(R_a - \mathrm{j}X_q)\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\delta} + \tag{8}$$

$$+ \frac{-\underline{U}}{R_a^2 + X_d X_q}\,\mathrm{j}\frac{1}{2}(X_d - X_q)\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}2\delta}.$$

It is the equation of Pascal's snail in complex quantities.

Experimentaly this geometric locus can be obtained for the stable region of operation of the machine.

In [4] a graphical method is shown for drawing Pascal's snail based on indirect tests.

This paper proposes the experimental drawing of the geometric locus of the current of the machine for the entire region of operation from 0 to 360 el. deg.

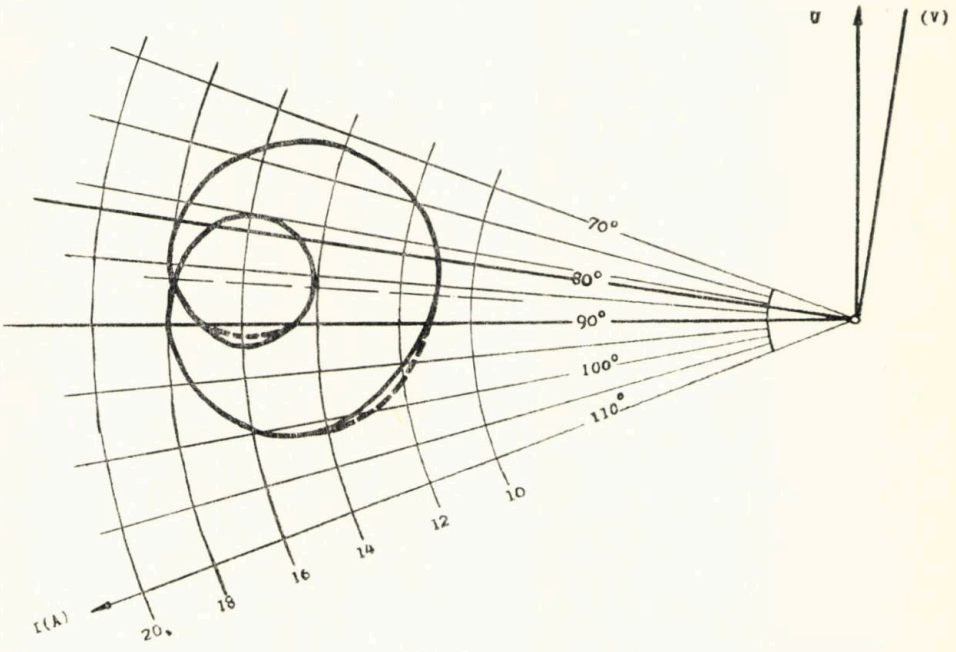


Fig. 3

The current, the power delivered to and from network, the power angle, the angle between test machine voltage and current, were measured. In order to avoid overloading the machine, the test was made at 200 V voltage with an electromotive force of 15 V (very small field current). In Fig. 3 the polar diagram, $I = f(\delta)$, is drawn up.

Because of the low tension test and low electromotive force the machine parameters do not vary during tests and the results obtained are very near to the calculated ones. Thus the angle between the OD axis corresponding to minimum maximum values of current and the originating axis and abscissa axis, showed 4 degrees compared to the calculated value of 3 degrees.

5. Conclusions

1. The proposed method enables the drawing of the electromagnetic power characteristics as a function of power angle for a zone from 0 to 360 el. deg.

2. The proposed method is a recuperative one; the energy delivered by the network covers only losses in the group of machines.

3. The method enables the experimental drawing of the geometric locus of the stator current in the instable region of operation.

4. For values of electromotive force greater than a given critical value, the geometric locus of stator current in polar coordinates becomes a degenerate snail, and for an electromotive force equal to the terminal voltages of the machine the diminution in current for a value of power angle 180 el. deg. is not felt.

5. The method can be succesfully used in model testing.

List of Principal Symbols

P_M — electromagnetic power, [W],
P — power delivered to and by network, [W],
p_c — copper losses, [W],
p_i — iron losses, [W],
p_s — stray losses, [W],
δ — power angle, [el, deg.],
E — electromotive force, [V],
U — bus voltage, [V],
I — stator current, [A],
R_a — per phase stator resistance, [Ω],
X_q — per phase reactance în quadrature axis, [Ω],
X_d — per phase reactance în direct axis, [Ω].

Subscript: A — test machine, B — driving machine.

Polytechnic Institute, Jassy,
Dept. of Electrical Measures and Machines

REFERENCES

1. Gheorghiu I. S., *Maşini electrice.* Vol. **III,** Ed. Tehn., Buc., 1961.
2. Richter R., *Maşini electrice.* Vol. **II,** Ed. Tehn., Buc., 1959, (transl. from German).
3. Kostenko M., Piotrovski L., *Electrical Machines.* Part **II,** Foreign Languages Publishing House, Moscow, 1964.
4. Nürnberg W., *Die Prüfung elektrischer Maschinen.* Springer Verlag, Berlin, 1959.

O METODĂ RECUPERATIVĂ DE DETERMINARE A CARACTERISTICILOR MAŞINILOR SINCRONE

(Rezumat)

Se descrie o nouă metodă de determinare a caracteristicilor în sarcină a maşinilor sincrone bazată pe variaţia artficială a unghiului intern.

Se arată că, cu ajutorul acestei metode, principalele caracteristici ale maşinii sincrone pot fi trasate pentru întreaga zonă teoretică de funcţionare, de la 0 la 360 grade electrice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D.C. 621.313.323

MOUVEMENTS VIBROPERCUTANTS PÉRIODIQUES DE L'OSCILLOMOTEUR BIPHASÉ SYNCHRONE RÉACTIF

PAR

CAROL SAAL et ATTILA HEGEDÜS

1. Généralités

Le développement et l'utilisation des machines électriques linéaires oscillantes connaît à l'heure actuelle un certain réviriment, en liaison directe avec nombre d'avantages qu'on peut obtenir à l'actionnement des mécanismes exécuteurs. Parmi ces avantages on peut citer: l'élimination de la chaîne cinématique entre le moteur et le mécanisme exécuteur, en particulier du mécanisme bielle-manivelle, l'augmentation de la robustesse du dispositif d'actionnement, l'absence des contacts électriques glissants, la diminution du gabarit. L'énergie mécanique fournie par des oscillomoteurs peut être utilisée pour les compresseurs à piston, les bandes roulantes, les marteaux électriques, les vibrateurs à différentes utilisations, etc.

L'oscillomoteur biphasé synchrone réactif est un des types d'oscillomoteurs électriques connus, étudié par le premier des auteurs en divers régimes de fonctionnement oscillant sans percussions [1] ... [3]. Une section axiale schématique de cet oscillomoteur qui possède une symétrie de rotation par rapport avec l'axe de l'armature mobile, est présentée dans la fig. 1. L'armature ferromagnétique mobile A peut se déplacer axiallement, à l'intérieur des deux bobines solénoïdales blindées B_1, B_2; l'armature peut être munie ou non par deux ressorts hélicoïdals. Les bobines de phase sont alimentées par des tensions harmoniques déphasées avec $\pi/2$ rad. électriques; ces tensions peuvent être obtenues facilement à l'aide d'un système triphasé symétrique de tensions (une tension de ligne et la tension entre la ligne restée libre et le conducteur neutre). Quand l'induction magnétique de l'entrefer longitudinal utile de la bobine B_1 passe par un maximum, en valeur absolue, l'induction magnétique de l'entrefer longitudinal utile de la bobine B_2 est nulle et réciproquement. La force électromagnétique résultante axiale qui actionne sur l'armature mobile sera pério-

diquement alternative; sa fréquence angulaire aura une valeur double par rapport à celle des tensions du réseau.

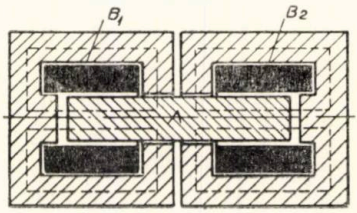


Fig. 1

En quelques cas cette force peut être assimilée à son terme fondamental; dans une telle situation l'oscillomoteur respectif peut être considéré comme un générateur de force mécanique harmonique. Sous l'action de cette force l'armature mobile exécute un mouvement vibratoire.

Il y a beaucoup d'applications pratiques où il est nécessaire que le mouvement vibratoire de l'armature soit accompagné par des chocs contre une ou deux pièces de limitation. Les mouvements vibropercutants d'un corps, muni ou non de liaisons élastiques, ont été étudiés en différents ouvrages, parmi lesquels on peut citer [4] ... [8].

Dans ce qui suit on étudie les mouvements de l'armature mobile de l'oscillomoteur biphasé réactif, dans le cas où celle-ci n'est pas munie de ressorts. La force d'excitation sera la force électromagnétique résultante axiale instantanée, dans le cas de l'oscillomoteur biphasé synchrone réactif, actionnant sur l'armature mobile de celui-ci.

2. Force électromagnétique résultante axiale instantanée (oscillomoteur biphasé synchrone réactif)

En supposant les tensions instantanées de phase aux bornes des deux bobines

$$u_1 = U_m \cos \omega t, \qquad u_2 = U_m \sin \omega t, \tag{1}$$

en tenant compte de l'inductance de dispersion L_σ de phase et en négligeant la résistance active des bobines de phase — pour des fréquences pas trop basses — on obtient les expressions suivantes des flux magnétiques fasciculaires utiles:

$$\Phi_{1x} \simeq \Phi_{rm}\left(1 - \frac{\xi}{1+k_1}\right)\sin \omega t, \quad \Phi_{2x} = -\Phi_{rm}\left(1 + \frac{\xi}{1+k_1}\right)\cos \omega t. \tag{2}$$

Ces flux se manifestent naturellement dans les entrefers utiles longitudinaux.

Ici ξ signifie le déplacement relatif instantané de l'armature par rapport à sa position centrale,

$$\xi = \frac{x}{l_0'}, \tag{3}$$

x étant le déplacement instantané par rapport à cette position et l_0' une grandeur un peu plus grande que l'entrefer moyen util longitudinal l_0. Dans l'égalité (2) Φ_{rm} représente l'amplitude commune des flux magnétiques Φ_{1x}, Φ_{2x}, pour la position centrale immobile de l'armature ($\xi = 0$) ; son expression est

$$\Phi_{rm} = \frac{U_m}{N(X_0 + X_\sigma)}, \tag{4}$$

ou N représente le nombre commun de tours de chaque bobine de phase, (les deux bobines supposées identiques), X_σ — la réactance de dispersion et X_0 — la réactance qui correspond seulement aux flux magnétiques utiles, sur les faces transversales des extrémités de l'armature mobile, pour la position centrale de l'armature. Ces rélations sont établies en [3] ; on y trouve aussi l'expression de X_σ en fonction des paramètres de l'oscillomoteur.

Si l'on considère que les forces électromagnétiques instantanées, qui agissent sur les surfaces des extrémités de l'armature mobile, sont du type Maxwell, l'expression de la force électromagnétique résultante axiale instantanée est

$$f_{em}(t) = \frac{\Phi_{2x}^2 - \Phi_{1x}^2}{2\mu_0 S_f} = = F_{mr}\left[\cos 2\omega t + \frac{2\xi}{1+k_1} + \frac{\xi^2 \cos^2 \omega t}{(1+k_1)^2}\right]. \tag{5}$$

μ_0 représente ici la perméabilite magnétique du vide et S_f la section transversale en fer de l'armature. Dans l'égalité (5) F_{mr} signifie l'amplitude de cette force, lorsque l'armature est immobile dans sa position centrale :

$$F_{mr} = \frac{\Phi_{mr}^2}{2\mu_0 S_f} = \frac{U_m^2}{2\mu_0 S_f N^2 (X_0 + X_\sigma)^2} = \frac{k_1^2 F_m}{(1+k_1)^2}. \tag{6}$$

Le coefficient nondimensionel

$$k_1 = \frac{X_0}{X_\sigma} \tag{7}$$

est d'habitude superieur à 10 ; F_m de la rélation (6) est donné par l'expression

$$F_m = (F_{mr})_{X_\sigma = 0} = \frac{U_m^2}{2\mu_0 S_f N^2 X_0^2}, \tag{8}$$

c'est-à-dire l'amplitude de la force électromagnétique résultante lorsque

l'armature est immobile dans sa position centrale, en négligeant la dispersion magnétique.

En procédant à l'élimination de F_{mr} entre les expressions (5) et (6), la force électromagnétique résultante axiale instantanée devient

$$f_{em} = \frac{k_1^2 F_m}{(1+k_1)^2}\left[\cos 2\omega t + \frac{2\xi}{1+k_1} + \frac{\xi^2 \cos 2\omega t}{(1+k_1)^2}\right]. \tag{5'}$$

3. Prémisses de calcul

Les mouvements vibropercutants de l'armature seront étudiées dans l'hypothèse que les percussions ont lieu aux deux extrémités de la course ; les percussions seront supposées instantanées et caractérisées par le coefficient de restitution $R \in [0, 1]$. On considère que l'oscillomoteur travaille sur une charge mécanique résistive de type visqueux et ayant le coefficient de résistance visqueuse c. L'équipage mobile de l'oscillomoteur n'est pas envisagé à être muni d'un ressort ; soit m sa masse équivalente.

4. Mouvements périodiques vibropercutants

Parce que le module du déplacement relatif instantané ξ est inférieur à l'unité, le coefficient k_1 ayant en pratique des valeurs supérieures à 15, les termes qui contiennent ξ dans l'expression (5') de la force électromagnétique résultante axiale instantanée pourront être négligés. Par conséquent, l'équation différentielle du mouvement de l'armature entre deux percussions consécutives, par exemple celles d'ordre n et $n + 1$, est

$$m\ddot{x} + c\dot{x} = F_{mr} \cos \Omega t, \tag{9}$$

avec

$$F_{mr} = \frac{k_1^2 F_m}{(1+k_1)^2}, \qquad \Omega = 2\omega. \tag{10}$$

Les mouvements périodiques qui sont étudiés dans cette Note sont caractérisés par deux demipériodes, qui correspondent aux mouvements à droite, respectivement à gauche. De tous les mouvements possibles seront examinés seulement les mouvements symétriques. Due à la symétrie du système et à l'excitation harmonique, on peut admettre que le mouvement vers la gauche constitue la répétition du mouvement vers la droite, en changeant de signe. C'est évident que, due à la symétrie, il sera suffisant d'étudier le mouvement seulement dans une demipériode. On considérera la demipériode dans laquelle le mouvement s'effectue vers la gauche. Le déplacement instantané x de l'armature mobile sera évalué par rapport à sa position centrale, lorsque les entrefers longitudinaux utiles sont égaux

les deux pièces limitatrices sont considérées placées symétriquement par rapport à cette position ; x positif sera évalué vers la gauche.

En introduisant les grandeurs nondimensionelles

$$(11) \quad \tau = \Omega t = 2\omega t, \quad z = \frac{m\Omega^2}{F_{mc}} x = \frac{4\omega^2 m(1+k_1)^2}{k_1^2 F_m} x, \quad \lambda = \frac{c}{2m\omega} = \frac{c}{m\Omega},$$

l'équation (9) devient

$$(12) \qquad z'' + \lambda z' = \cos\tau.$$

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$(13) \qquad z = C_1 + C_2 e^{-\lambda t} - \frac{\cos\tau}{1+\lambda^2} + \frac{\lambda \sin\tau}{1+\lambda^2};$$

C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration.

Soit $-u_n (u_n > 0)$ la vitesse nondimensionelle de l'armature au commencement de la percussion d'ordre n. Après le choc la vitesse de celle-ci sera Ru_n. La course[1]) de l'armature mobile est considérée égale à $2d$. Par conséquent les conditions initiales pour la détermination des constantes d'intégration C_1 et C_2 sont

$$(14) \qquad \tau = \tau_n, \quad z = -\delta, \quad z' = Ru_n,$$

où

$$(14') \qquad \delta = \frac{m\Omega^2 d}{F_{mr}} = \frac{4\omega^2 m(1+k_1) d}{k_1^2 F_m}.$$

Ces conditions permettent la détermination des constantes d'intégration et de la loi de mouvement, autant que de la vitesse

$$(15) \quad \begin{cases} z = -\delta + \dfrac{Ru_n}{\lambda} - \dfrac{\sin\tau_n}{\lambda} - \dfrac{e^{-\lambda(\tau-\tau_n)}}{\lambda}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n}{1+\lambda^2} - \dfrac{\lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right) - \\ \qquad - \dfrac{\cos\tau}{1+\lambda^2} + \dfrac{\lambda\sin\tau}{1+\lambda^2}, \\ z' = e^{-\lambda(\tau-\tau_n)}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right) + \dfrac{\sin\tau + \lambda\cos\tau}{1+\lambda^2}. \end{cases}$$

Soit u_{n+1} la vitesse nondimensionelle au commencement de la percussion d'ordre $n+1$ et soit τ_{n+1} la valeur de τ. En observant que la percussion d'ordre $n+1$ a lieu pour $z = \delta$, on obtient les équations suivantes qui permettent à passer de la percussion d'ordre n à celle d'ordre $n+1$:

[1]) La *course* sera comprise, tout comme la longueur $2d$, entre les deux pièces limitatrices, contre lesquelles percute l'armature. Elle sera, évidemment, inférieure à la longueur $2l_0$ ou au maximum égale à $2l_0$; l_0 représent l'entrefer utile moyen axial.

$$(61)\quad \begin{cases} 2\delta = \dfrac{Ru_n - \sin\tau_n}{\lambda} - \dfrac{e^{-\lambda(\tau_{n+1}-\tau_n)}}{\lambda}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right) - \\ \qquad\qquad - \dfrac{\cos\tau_{n+1} - \lambda\sin\tau_{n+1}}{1+\lambda^2}, \\ u_{n+1} = e^{-\lambda(\tau_{n+1}-\tau_n)}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right) + \dfrac{\sin\tau_{n+1} + \lambda\cos\tau_{n+1}}{1+\lambda^2}. \end{cases}$$

Pour la réalisation d'un mouvement périodique — ce qu'on poursuit, à obtenir — c'est suffisant que l'intervalle de temps entre les deux percussions soit un multiple impair de la demipériode de la force à savoir, $\tau_{n+1} - \tau_n = (2s+1)\pi$; il faut que la vitesse u_{n+1} à la fin du mouvement libre soit égale à la vitesse u_n à la fin de la demipériode précédente. Par conséquent :

$$(17)\qquad \tau_{n+1} = \tau_n + (2s+1)\pi, \quad (s = 0, 1, 2, \ldots) ; \qquad u_{n+1} = u_n.$$

En remplaçant les conditions (17) dans les équations (16), on obtient un système de deux équations avec les inconnues τ_n et u_n :

$$(18)\quad \begin{cases} 2\delta = \dfrac{Ru_n}{\lambda} - \dfrac{(1+2\lambda^2)\sin\tau_n}{\lambda(1+\lambda^2)} + \dfrac{\cos\tau_n}{1+\lambda^2} - \dfrac{e^{-\lambda a}}{\lambda}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right), \\ u_n = e^{-\lambda a}\left(Ru_n - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}\right) - \dfrac{\sin\tau_n + \lambda\cos\tau_n}{1+\lambda^2}, \end{cases}$$

où

$$a = (2s+1)\pi.$$

De (18) on obtient :

$$(19)\qquad \frac{2\delta(1 - Re^{-\lambda a})}{1-R} = \frac{(1+e^{-\lambda a})\cos\tau_n}{1+\lambda^2} - \frac{\sin\tau_n}{\lambda}\left[\frac{2(1 - Re^{-\lambda a})}{1-R} - \frac{1+e^{-\lambda a}}{1+\lambda^2}\right],$$

$$(20)\qquad u_n = -\frac{2(\sin\tau_n + \delta\lambda)}{1-R}.$$

L'équation (19) permet à déterminer le moment τ_n de la percussion et l'équation (20) la vitesse nondimensionelle u_n qui correspond au mouvement périodique. Pour la réalisation de ce mouvement il faut que τ_n de l'équation (19) ait des valeurs réels et simultanément u_n de l'équation (20) ait une valeur positive. De la seconde observation résulte la condition

$$(21)\qquad \sin\tau_n < -\delta\lambda,$$

ce qui montre que τ_n a des valeurs qui correspondent aux quadrants III et IV.

Si la force résistive visqueuse est négligeable ($\lambda = 0$), correspondant à un fonctionnement dans lequel le déplacement de l'armature mobile est effectué sans frottement, les équations (19) et (20) deviennent

$$(19') \qquad \delta = \cos\tau_n - \frac{a(1+R)\sin\tau_n}{2(1-R)}, \qquad (20') \quad u_n = \frac{-2\sin\tau_n}{1-R}$$

et la condition (21) conduit à

$$(21') \qquad \sin\tau_n < 0.$$

5. Stabilité des mouvements vibropercutants périodiques

La stabilité des mouvements périodiques déterminés sera étudiée en appliquant la méthode des perturbations. On considère que les grandeurs qui caractérisent le mouvement périodique ont des petites perturbations et on analyse le comportement de celles-ci.

Soient $\Delta\tau_n$ et Δu_n les perturbations de τ_n et u_n à la percussion d'ordre n ; à la percussion d'ordre $n+1$ les perturbations respectives deviennent $\Delta\tau_{n+1}$ et Δu_{n+1}. Les lois du mouvement perturbé entre les deux percussions successives sont donnés par les équations (15) ou (16). Par conséquent, les équations (16) fournissent :

$$(22) \quad \begin{cases} 2\delta = \dfrac{R(u_n+\Delta u_n)}{\lambda} - \dfrac{\sin(\tau_n+\Delta\tau_n)}{\lambda} - \dfrac{e^{-\lambda(\tau_{n+1}-\tau_n+\Delta\tau_{n+1}-\Delta\tau_n)}}{\lambda}\Bigg[R(u_n+\Delta u_n) - \\ \quad - \dfrac{\sin(\tau_n+\Delta\tau_n)+\lambda\cos(\tau_n+\Delta\tau_n)}{1+\lambda^2}\Bigg] - \dfrac{\lambda}{1+\lambda^2}[\cos(\tau_{n+1}+\Delta\tau_{n+1}) - \\ \qquad\qquad - \sin(\tau_{n+1}+\Delta\tau_{n+1})], \\ u_{n+1}+\Delta u_{n+1} = e^{-\lambda(\tau_{n+1}-\tau_n+\Delta\tau_{n+1}-\Delta\tau_n)}\Bigg\{R(u_n+\Delta u_n) - \Bigg[\sin(\tau_n+\Delta\tau_n) + \\ \quad + \dfrac{\lambda\cos(\tau_n+\Delta\tau_n)}{1+\lambda^2}\Bigg]\Bigg\} + \dfrac{\sin(\tau_{n+1}+\Delta\tau_{n+1})+\lambda\cos(\tau_{n+1}+\Delta\tau_{n+1})}{1+\lambda^2}. \end{cases}$$

Dans ces équations les perturbations sont considérées assez petites et pour cette raison les équations peuvent être rendues linéaires. Les termes qui contiennent des perturbations avec des exposants supérieurs à l'unité seront négligés. Mais dans le cas du mouvement périodique on a $\tau_{n+1}=\tau_n+a$ et $u_{n+1}=u_n$; en considérant les équations (16) on obtient de (22) le système suivant, linéaire et homogène en perturbations :

$$(23) \quad \begin{cases} R(1-e^{-\lambda a})\Delta u_n + \lambda u_n\Delta\tau_{n+1} - [\lambda R u_n e^{-\lambda a} + \cos\tau_n(1-e^{-\lambda a})]\Delta\tau_n = 0, \\ \Delta u_{n+1} - Re^{-\lambda a}\Delta u_n + (\cos\tau_n+\lambda u_n)\Delta\tau_{n+1} + (\cos\tau_n - \lambda R u_n)e^{-\lambda a}\Delta\tau_n = 0. \end{cases}$$

Pour la résolution du système (23) on cherche des solutions de la forme

$$\Delta u_n = A\beta^n, \qquad \Delta\tau_n = B\beta^n.$$

Après substitution on obtient le système d'équations linéaires et homogènes par rapport aux A et B :

$$(24)\quad \begin{cases} R(1-e^{-\lambda a})A + \{\lambda u_n\beta - [\lambda R u_n e^{-\lambda a} + \cos\tau_n(1-e^{-\lambda a})]\}B = 0, \\ (\beta - Re^{-\lambda a})A + [(\cos\tau_n + \lambda u_n)\beta + (\cos\tau_n - \lambda R u_n)e^{-\lambda a}]B = 0. \end{cases}$$

La condition que le système précédent admette des solutions nonnulles résulte en annulant le déterminant du système, c'est-à-dire

$$(25)\quad \begin{vmatrix} R(1-e^{-\lambda a}) & \lambda u_n\beta - [\lambda R u_n e^{-\lambda a} + \cos\tau_n(1-e^{-\lambda a})] \\ \beta - Re^{-\lambda a} & (\cos\tau_n + \lambda u_n)\beta + (\cos\tau_n - \lambda R u_n)e^{-\lambda a} \end{vmatrix} = 0,$$

qui représente l'équation caractéristique. Tous les calculs effectués on obtient

$$(26)\quad \beta^2 - \left[R(1-e^{-\lambda a}) + \frac{\cos\tau_n(1+R)(1-e^{-\lambda a})}{\lambda u_n}\right]\beta + R^2 e^{-\lambda a} = 0.$$

Pour que le mouvement périodique soit stable, il est nécessaire que les racines de l'équation caractéristique aient un module inférieur à l'unité. En appliquant le critère de S c h u r [8], pour l'équation (26) résultent les conditions

$$(27)\quad R^2 e^{-\lambda a} < 1,$$

$$(28)\quad \frac{\lambda u_n(1-R)(1-Re^{-\lambda a})}{(1+R)(1-e^{-\lambda a})} > \cos\tau_n > -\frac{\lambda u_n(1+Re^{-\lambda a})}{1-e^{-\lambda a}}.$$

La condition (27) est toujours verifiée, même dans le cas de la percussion parfaitement élastique ($R = 1$). Il faut examiner les conditions (28). Pour la stabilité des mouvements périodiques, les valeurs de τ_n déterminées à l'aide de l'équation (19) doivent vérifier aussi les conditions (28).

Si la force résistive est négligeable ($\lambda = 0$), l'équation caractéristique devient

$$(26')\quad \beta^2 - \left[2R - \frac{1}{2}(1-R^2)\operatorname{cotg}\tau_n\right]\beta + R^2 = 0,$$

identique avec celle trouvée en [7, p. 279]. Les conditions de stabilité dans ce cas sont

$$(27')\quad R^2 < 1,$$

$$(28')\quad -\frac{2(1+R)}{a(1+R)} < \operatorname{cotg}\tau_n < \frac{2(1+R)}{a(1-R)}.$$

En vertu des équations (19), (20) et (28) on peut déterminer les domaines de stabilité. L'équation (19) représente dans le plan (τ_n, δ) une courbe $\delta = \delta(\tau_n)$ qui correspond aux mouvements périodiques. Les inégalités (28) — qui à la limite deviennent des égalités — déterminent deux autres courbes,

qui intersectent la première et délimitent ainsi les valeurs limite entre lesquelles le paramètre δ peut varier, lorsque les paramètres s, λ, R ont des valeurs données. Dans la fig. 2 ces courbes sont tracées pour les valeurs particulières $\lambda = 0{,}2$, $s = 1$, $R = 0{,}4$. Les domaines d'instabilité sont hachurés. La portion de la courbe $\delta = \delta(\tau_n)$ qui correspond aux mouvements périodiques stables est tracée d'une ligne épaisse. On observe que dans ce

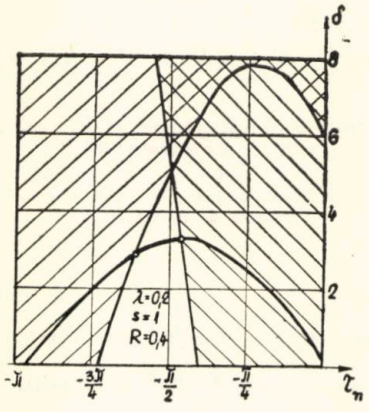


Fig. 2

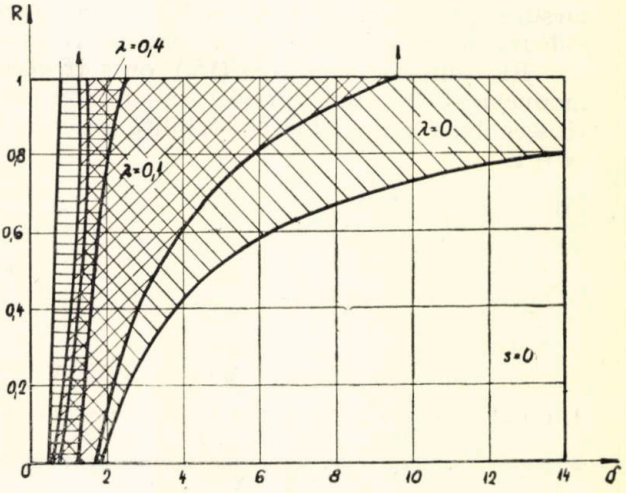


Fig. 3

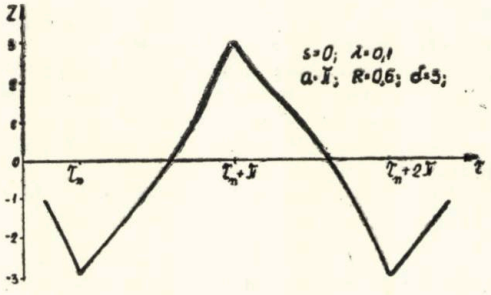


Fig. 4

cas, pour obtenir des mouvements périodiques stables, le jeu adimensionel δ peut avoir des valeurs comprises entre 2,9 et 3,3. En traçant ces courbes pour plusieurs valeurs du coefficient de restitution R, on peut passer à la représentation des domaines de stabilité dans le plan (δ, R). Dans la fig. 3 sont représentés ces domaines pour des mouvements périodiques

ayant une période égale à celle de la force électromagnétique ($s=0$) ; le coefficient adimensionel de frottement a les valeurs $\lambda = 0$; 0,1 ; 0,4. Cette fois on a hachuré les domaines d'instabilité.

Les courbes obtenues pour $\nu=0$ sont identiques avec celles données en [7]. Dans la fig. 3 on voit que pour une certaine valeur $\lambda \neq 0$ le domaine des valeurs de δ, qui correspond à un R donné, est d'autant plus restreint que la valeur de λ est plus grande On constate toute fois que au fur et à mesure que la valeur du coefficient R augmente, croît le domaine des valeurs de δ, qui correspond aux mouvements périodiques stables.

En utilisant l'équation (15_1) on a tracé sur la fig. 4 le diagramme du mouvement dans une période, les paramètres du système ayant des valeurs situées dans le domaine de stabilité à savoir : $s = 0$, $R = 0{,}6$, $\delta = 3$, $\gamma = 0{,}1$.

Reçue le 2 XII 1969

Institut Polytechnique de Braşov,
Chaire d'Électrotechnique
et
Institut Polytechnique de Timişoara,
Chaire de Mécanique

BIBLIOGRAPHIE

1. Saal C., *Contribuţii la studiul funcţionării oscilomotorului bifazat sincron.* St. cerc. energ. electrot., 1967, **17**, *4*, pp. 721—739.
2. Saal C., *Study of an Oscillating Biphase Synchronous Linear Motor* (I). Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *1—2*, pp. 345—363.
3. Saal C., *Teoria oscilomotorului bifazat sincron reactiv.* Electrotehnica, 1970, **18**, *1*, pp. 1—7.
4. Silaş, Gh., Hegedüs A., *Studiul mişcărilor vibropercutante periodice ale unui corp sub acţiunea unei excitaţii periodice.* Communication à la Conférence de Mécanique appliquée, Bucarest, 23—27 juin 1969.
5. Mangeron D., Silaş Gh., *Dinamica sistemelor vibropercutante* (I). Bul. Inst. polit. Iaşi, 1966, **XII (XVII)**, *3—4*, pp. 297—306.
6. Быховский И. И., *О некоторых периодических движениях и структуре фазого пространства ударно колебательной системы с постоянной восстанавливающей силой.* Изд. АН СССР, ОТН, 1964, *2*.
7. Кобринский А. Е., *Механизмы с упругими связями. Динамика и устойчиосвти.* Изд. „Наука", М., 1964.
8. Остапенко В. А., *Механические виброударные системы.* Наукова Думка, Киев, 1966.

MIŞCĂRI VIBROPERCUTANTE PERIODICE ALE OSCILOMOTORULUI BIFAZAT SINCRON REACTIV

(Rezumat)

Se studiază mişcările vibropercutante periodice ale armăturii mobile a unui oscilomotor bifazat sincron reactiv cu mişcare rectilinie, neechipat cu resort. După stabilirea expresiei forţei electromagnetice rezultante axiale, se determină condiţiile în care apar mişcări vibropercutante periodice simetrice şi se cercetează stabilitatea acestor mişcări aplicîndu-se metoda perturbaţiilor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D.K. 621 – 52

DER ALS STATISCHES PHASENMESSUNGSELEMENT BENÜTZTE MAGNETISCHE MODULATOR MIT AUSGANG BEI DOPPELTER FREQUENZ

VON

I. BEJAN und GHERGHINA BALABAN

1. Vorwort

Der magnetische Modulator (MM) mit Ausgang bei doppelter Frequenz ($2f$) der Erregungsdurchflutung F_a (Abb. 1) ist für kleine Gleichströme [1], [2] in den Messungs- und Kontroleschaltungen angewendet; er kam auch als statisches Umschaltungs- [3] und als logisches Element [4] angewendet werden.

Weil der magnetische Modulator für grosse Leitungsbereiche aufgebaut werden kann, ist in bestimmten Fällen der Entwurf der Messungs- und Kontrolleschaltungen, die nur Kombinationen von MM anwenden

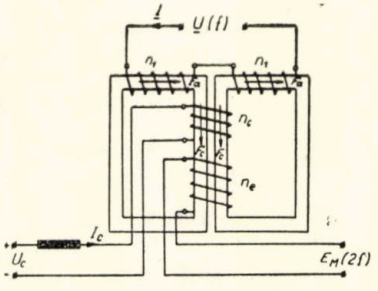


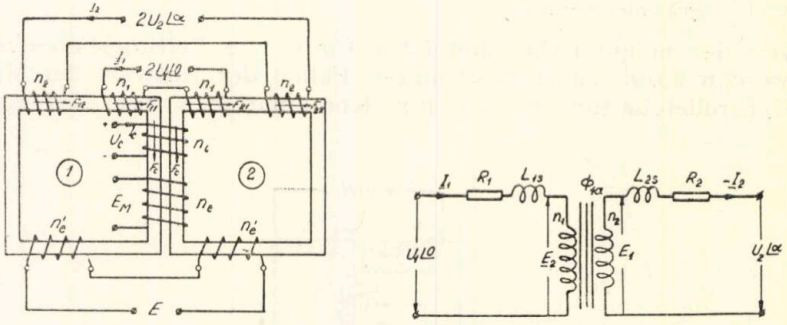
Abb. 1

möglich. Ausgehend von diesem Gesichtspunkt, wird in dieser Arbeit der MM als Phasenmessungselement zwischen zwei elektrischen Grössen (Spannungen, Spannung—Strom, Ströme) behandelt.

Wie bekannt ist [1], [2], für bestimmte Änderungsgrenzen der Gleichstromdurchflutung F_c, verläuft die Ausgangsspannung E_M der Frequenz $2f$ (Abb. 1), ungefähr linear mit F_c und ist von dem Wert der Wechselstromdurchflutung F_a, der Frequenz f, abhängig; beim Tauschen der Polarität der Durchflutung F_c wechselt sich die Phase der E.M.K. E_M. Ausserdem, für konstante Werte der Gleichstromdurchflutung F_c verläuft die E.M.K. E_M ungefähr linear mit der Wechselstromdurchflutung F_a; die Phase der E.M.K. E_M bleibt dieselbe, falls die Phase der Durchflutung F_a sich ändert.

2. Der Ausdruck der resultierenden Wechselstromdurchflutung und der E.M.K. der Frequenz f, falls den MM mit Ausgang bei doppelter Frequenz von zwei Spannungsquellen gespeist wird

Falls jeder magnetische Kreis des MM (*1* und *2*) mit zwei Erregungswicklungen n_1 und n_2 zu denen die mit α phasenverschoben Wechselspannungen $2\underline{U}_1$ und $2\underline{U}_2$ (Abb. 2 *a*) aufdrückt, vorgesehen ist, dann bei einem kontinuierlichen Verlauf der Phase α, ändern sich der Wert und die Phase der resultierenden Durchflutungen F_{1a}, bzw. F_{2a}; daraus folgt dass der Wert und die Phase der E.M.K. E der Frequenz f, die in die Wicklungen n'_e induziert ist, sowie auch der Wert und die Phase der E.M.K. E_M der Frequenz $2f$, die in die Wicklung n_e induziert ist, sich ändern.



a *b*

Abb. 2

Mit den Bezeichnungen aus Abb. 2 *a*, wird die resultierende Durchflutung auf jedem Kern:

$$(1) \qquad \underline{F}_{1a} = \underline{F}_{11} + \underline{F}_{12}, \qquad (2) \qquad \underline{F}_{2a} = \underline{F}_{21} + \underline{F}_{22}.$$

Anderseits, aus der Schaltungsart der homologen Wicklungen auf den zwei Kernen in Bezug zur Ausgangswicklung n_e, haben wir:

(3) $F_{11}(\omega t) = F_{21}(\omega t + \pi)$, (4) $F_{12}(\omega t) = F_{22}(\omega t + \pi)$.

Falls der Gleichstrom I_c fehlt, sind die Wechseldurchflutungen F_{1a} und F_{2a} gleich, deren Kennlinien sind identisch, während die resultierende Durchflutung die die Ausgangswicklung durchschreitet Null ist.

Weiter werden die folgende Voraussetzungen gemacht:

1° Die Magnetisierungskennlinie des magnetischen Kreises wird durch das Polynom [5]

(5) $$\Phi = k_1 F + k_3 F^3$$

approximiert.

2° Falls der Gleichstrom fehlt zu Folge der kleinen Werte der resultierenden Durchflutung bei der man arbeitet (um die Erwärmung der Wicklungen bei $\alpha = 180°$ zu vermeiden) wird die Magnetisierungskennlinie durch den ersten Glied aus (5) angenähert.

3° Die magnetische Kreise sint identisch.

4° Die Streuflüsse sind nur von der Windungszahl bestimmt (die Wicklungsanordnung auf dem Kernen wird nicht beachtet).

5° Die Speisespannungen sint sinusförmig und konstant.

6° Die Eisenverluste werden vernachlässigt.

7° Der Scheinwiderstand des Ausgangskreises wird unendlich grossgerechnet.

Aus Abb. 2*a* folgt, dass man jedes der zwei Elementen des MM als Transformator mit zwei Primärwicklungen n_1 und n_2, die mit den Spannungen $U_1 e^{j0}$ und $U_2 e^{j\alpha}$ gespeist sind, betrachten kann [6].

Es wurde bezeichnet mit: R_1, R_2 — die Wirkwiderstände der Wicklungen n_1 und n_2, L_{1s}, L_{2s} — die den Streuflüssen der Erregungswicklungen entsprechende Induktivitäten, X_{1s}, X_{2s} — die Streublindwiderstände der Wicklungen n_1 und n_2, $\underline{z}_1 = R_1 + jX_{1s}$, $\underline{z}_2 = R_2 + jX_{2s}$ — die entsprechenden Scheinwiderstände, E_1, E_2 — die Höchstwerte der E.M.K. der Frequenz f, die vom resultierenden Fluss Φ_{1a}, der dem betrachteten magnetischen Kreis durchfliesst, in die Wicklungen n_1 und n_2 induziert wird, I_1, I_2 — die Stromhöchstwerte in den Wicklungen n_1 und n_2.

Für die Schaltung aus Abb. 2*b*, die dem Element *1* entspricht, haben wir:

(6) $$\underline{U}_1 = -\underline{E}_2 + \underline{z}_1 \underline{I}_1, \quad \underline{U}_2 = -\underline{E}_1 + \underline{z}_2 \underline{I}_2,$$

wo, mit der angenommenen Voraussetzung:

(7) $$\underline{E}_1 = -j\omega n_2 \underline{\Phi}_{1a} = -j\omega n_2 K_1 \underline{F}_{1a}, \quad \underline{E}_2 = -j\omega n_1 \underline{\Phi}_{1a} = -j\omega n_1 K_1 \underline{F}_{1a};$$

U_1, U_2, Φ_{1a}, F_{1a} sind Höchstwerte.

Das Zeigerdiagramm der Spannungen, Strömen und Durchflutungen, wird in Abb. 3 gezeigt, wo:

$$\Delta\underline{U}_1 = \underline{z}_1 \underline{I}_1, \quad \Delta\underline{U}_2 = \underline{z}_2 \underline{I}_2; \quad \psi_1 = \operatorname{arctg}\frac{X_{1s}}{R_1}, \quad \psi_2 = \operatorname{arctg}\frac{X_{2s}}{R_2}.$$

In den angegebenen Bedingungen ist die resultierende Durchflutung:

$$\underline{F}_{1a} = n_1 \underline{I}_1 + n_2 \underline{I}_2. \tag{8}$$

Aus (1), (5) ... (8) erhält man:

$$\underline{F}_{1a}(\alpha) = F_{110} e^{j(\psi_2 - \psi_z)} + F_{120} e^{j(\alpha + \psi_1 - \psi_z)}.$$

Ähnlicher Weise wenn man auch (3) und (4) betrachtet, erhält man die Durchflutung für das zweite Element des MM:

$$\underline{F}_{2a}(\alpha) = F_{210} e^{j(\pi + \psi_2 - \psi_z)} + F_{220} e^{j(\pi + \alpha + \psi_1 - \psi_z)}, \tag{10}$$

wo:

$$F_{110} = F_{210} = \frac{n_1 U_1 z_2}{c_z}, \quad F_{120} = F_{220} = m_z \frac{n_1 U_1 z_2}{c_z};$$

$$m_z = \frac{k_z}{k_{12} k_{120}}, \quad k_z = \frac{z_1}{z_2}, \quad k_{12} = \frac{U_1}{U_2}, \quad k_{120} = \frac{n_1}{n_2};$$

$$\underline{c}_z = a + jb = c_z e^{j\psi_z};$$

$$a = R_1 R_2 - X_{1s} X_{2s} - \omega k_1 (n_1^2 X_{2s} + n_2^2 X_{1s});$$

$$b = R_1 X_{2s} - R_2 X_{1s} - \omega k_1 (n_1^2 R_2 + n_2^2 R_1);$$

$$\psi_z = \operatorname{arctg}\frac{b}{a}.$$

Wir werden die Grenzfälle: $X_{1s} \ll R_1$, $X_{2s} \ll R_2$ und $X_{1s} \gg R_1$, $X_{2s} \gg R_2$, betrachten.

a) *Der Fall* $X_{1s} \ll R_1$, $X_{2s} \ll R_2$.
In diesem Zustand haben wir:

$$\psi_1 = \psi_2 = 0,$$

$$\psi_z = \psi_R = \operatorname{arctg}\frac{R_1 X_{2s} + R_2 X_{1s} + \omega k_1 (n_1^2 R_2 + n_2^2 R_1)}{R_1 R_2 - \omega k_1 (n_1^2 X_{2s} + n_2^2 X_{1s})} \approx +\frac{\pi}{2}.$$

Das Zeigerdiagramm für Spannungen, Ströme und Durchflutungen ist in Abb. 4 angegeben.

Aus (9) und (10) erhält man die Ausdrücke der resultierenden Wechselstromdurchflutungen für diesen Grenzfall:

(11) $\underline{F}_{1a}(\alpha) = -\mathrm{j}F_{110}(1+m_R\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\alpha})$ und (12) $\underline{F}_{2a}(\alpha) = -\underline{F}_{1a}(\alpha)$,

oder

(13) $$\underline{F}_{1a}(\alpha) = -\mathrm{j}F_{110}\,\underline{k}(\alpha).$$

Die Gleichungen (11) und (12) können auch in folgender Art geschrieben werden:

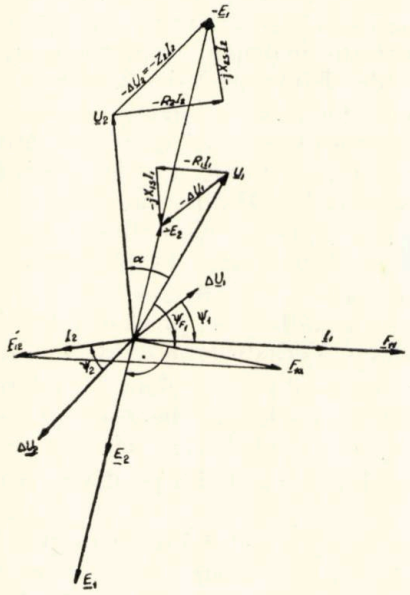


Abb. 3

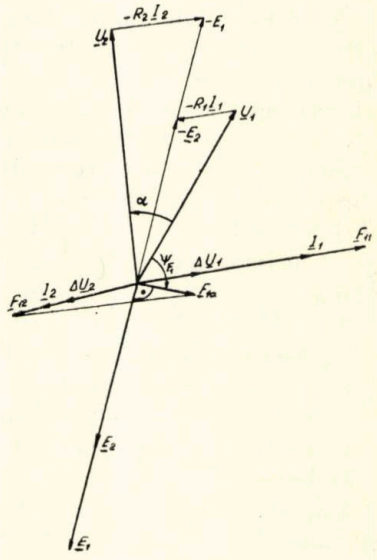


Abb. 4

(14) $\underline{F}_{1a}(\alpha) = F_{1a}(\alpha)\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\psi_{F_1}(\alpha)}$, (15) $\underline{F}_{2a}(\alpha) = F_{2a}(\alpha)\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\psi_{F_2}(\alpha)}$

wo:

(16) $\underline{k}(\alpha) = 1 + m_R\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\alpha} = k(\alpha)\,\mathrm{e}^{\mathrm{j}\varphi(\alpha)}$, (17) $k(\alpha) = \sqrt{1+m_R^2+2m_R\cos\alpha}$,

(18) $F_{1a}(\alpha) = F_{110}\,k(\alpha)$, (19) $\psi_{F_1}(\alpha) = \varphi(\alpha) - \dfrac{\pi}{2}$,

(20) $$\psi_{F_2}(\alpha) = \varphi(\alpha) + \frac{\pi}{2},$$

(21) $\varphi(\alpha) = \operatorname{arctg}\dfrac{m_R\sin\alpha}{1+m_R\cos\alpha}$, (22) $F_{110} = F_{210} = \dfrac{n_1 U_1 R_2}{c_R}$,

$$(23) \qquad c_R \approx b = \omega k_1 (n_1^2 R_2 + n_2^2 R_1); \qquad k_R = \frac{R_1}{R_2}, \quad m_R = \frac{k_R}{k_{12}\, k_{120}}.$$

Die Gleichungen (14)...(23) zeigen, dass die Grösse und die Phase der Durchflutungen in den zwei magnetischen Kreisen von der Phasenverschiebung α der Speisespannungen der zwei magnetischen Modulatorwicklungen, abhängen. Dieselben Grössen sind auch vom Koeffizienten m_R, also von den Widerständen der Erregungswicklungen von deren Windungszahlverhältnis k_{120} und vom Speisespannungsverhältnis k_{12} abhängig.

Aus (14)...(23) folgt, dass für einen angegebenen Spannungsverhältnis und für einen bestimmten Modulator, das Hodograph des Zeigers $\underline{F}_{1a}(\alpha)$, in der komplexen Ebene, bei Verschiebung der Phasenwinkel zwischen den zwei Speisespannungen, ein Kreis mit dem Radius $m_R F_{110}$ dessen Mittelpunkt ist bei der Entfernung F_{110} vom Anfangspunkt, auf der negativen imaginären Halbachse, die zur positiven reellen Halbachse — die Beziehungspannung U_1, und um $-\pi/2$ Phasenverschoben darstellt. Der Zeiger $\underline{F}_{1a}(\alpha)$ ist mit einem von (21) bestimmten Winkel $\varphi(\alpha)$ in Beziehung zur negativen imaginären Halbachse und mit einem von (19) bestimmten Winkel $\psi_{F_1}(\alpha)$, in Beziehung zur positiven reellen Halbachse, phasenverschoben.

Das Hodograph $\underline{F}_{2a}(\alpha)$, für denselben Verhältnis m_R, ist ein Kreis mit demselben Radius wie im vorigen Fall, aber mit dem Mittelpunkt auf einer Achse die gegenüber der positiven reellen Halbachse mit $+\pi/2$ verschoben ist. Der Zeiger $\underline{F}_{2a}(\alpha)$ bildet den Winkel $\varphi(\alpha)$ mit der imaginären positiven Halbachse und den Winkel $\psi_{F_2}(\alpha)$ mit der positiven reellen Halbachse.

Für einen angegebenen MM und für eine aufgedrückte Spannung U_1, folgt aus der Gleichung (22), dass $F_{110} = F_{210} = \text{konst.}$ In diesem Fall wenn man das Hodograph des Zeigers $\mp \mathrm{j}\underline{k}(\alpha)$ für verschiedene k_{12}-Werte kennt, kann man die Werte und die Phasenverschiebung der Zeiger $\underline{F}_{1a}(\alpha)$ und $\underline{F}_{2a}(\alpha)$, für verschiedene Werte von α (die Gleichungen (12), (13)) erhalten.

In Abb. 5 sind die Kreisfamilien $-\mathrm{j}\underline{k}(\alpha)$ und $+\mathrm{j}\underline{k}(\alpha)$, für $0 < \alpha < 360°$ und für: $1°$ $m_R = 1$, $2°$ $m_R = 1{,}5$, $3°$ $m_R = 0{,}5$, gezeichnet.

Aus Abb. 5 und Gleichung (17) ersichtlich ist, dass für $m_R = 1$ bei $\alpha = 180°$, der Wert des Zeigers $\underline{k}(\alpha)$ und also auch das Wert $\underline{F}_{1a}(\alpha)$ (s. Gleichung (18)) annuliert sich und seine Phase plötzlich mit $180°$ ändert. Für $m_R > 1$, bei einer Änderung der Phasenverschiebung α, verläuft die Durchflutung in bestimmten Grenzen, die von dem Wert von m_R bestimmt sind; in diesem Fall hat die Phase $\psi_{F_1}(\alpha)$ einen kontinuierlichen Verlauf, von 0 bis $360°$. Für $m_R < 1$ ändert sich der Wert der Durchflutung ebenfalls zwischen bestimmten Grenzen, die aber näher sind; in diesem Fall verlauft auch die Phase $\psi_{F_1}(\alpha)$ zwischen näheren Grenzen ohne $180°$ zu erreichen.

Die E.M.K. der Frequenz f, die sich in den Wicklungen n'_e induziert (Abb. 2 *a*), wird mit den Gleichungen (7) bestimmt; das wird im Effektivwert sein

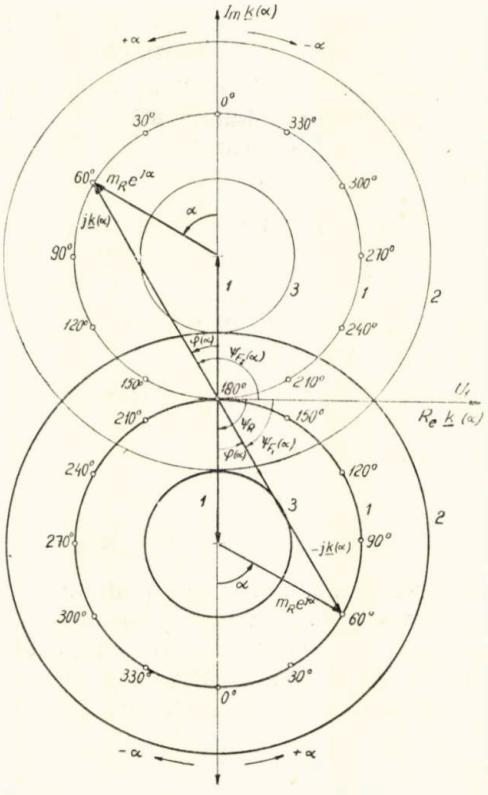


Abb. 5

$$\underline{E}(\alpha) = -\,\mathrm{j}2\omega n'_e k_1 \frac{F_{1a}(\alpha)}{\sqrt{2}} = -\,\mathrm{j}2\omega n'_e k_1 \frac{F_{110}}{\sqrt{2}}(1 + m_R\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\alpha}), \tag{24}$$

oder:

$$\underline{E}(\alpha) = E(\alpha)\, \mathrm{e}^{\mathrm{j}\psi_E(\alpha)}. \tag{25}$$

Also das Modul der E.M.K. hat als Effektivwert den Ausdruck:

$$E(\alpha) = 2n'_e \omega k_1 \frac{F_{110}}{\sqrt{2}} k(\alpha) \tag{26}$$

und die Phase (gegenüber der Beziehungsspannung):

$$\psi_E(\alpha) = \psi_{F_1}(\alpha) - \frac{\pi}{2} = \varphi(\alpha) - \pi. \tag{27}$$

Aus (25)...(27) folgt, dass die E.M.K. der Frequenz f, bei einem anderem Masstab, die Änderung der resultierenden Durchflutung $F_{1a}(\alpha)$ mit einer Phasenverschiebung $-\pi/2$ in Beziehung zu dieser, nachbildet.

Betrachtet man (22) und (23), kann man $E(\alpha)$ (Gl. (26)) nur abhängig von den konstruktiven Konstanten des MM und der Beziehungsspannung, ausdrücken:

$$E(\alpha) = \frac{2U_1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{n'_e}{n_1} \cdot \frac{\sqrt{1 + m_R^2 + 2m_R \cos\alpha}}{1 + k_R/k_{120}^2}. \tag{28}$$

Der Verstärkungskoeffizient der Spannung ist:

$$\frac{E(\alpha)}{U_1} = k_E(\alpha) = k_e \sqrt{1 + m_R^2 + 2m_R \cos\alpha} = k_e k(\alpha), \tag{29}$$

wo mit k_e das Verhältnis

$$k_e = \frac{n'_e}{\sqrt{2}\, n_1} \cdot \frac{2}{1 + k_R/k_{120}^2}, \tag{30}$$

also das Übersetzungsverhältnis eines gewöhnlichen Transformators, der mit einer einzigen Spannung gespeist ist, bezeichnet wurde.

Aus (29) folgt, dass der Wert des Verstärkungskoeffizienten $k_E(\alpha)$, der den Spannungen der Frequenz f entspricht, von der Phasenverschiebung zwischen den Speisespannungen abhängig ist.

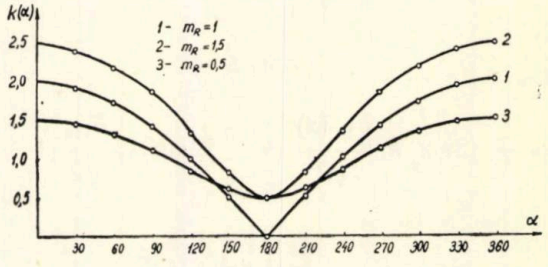


Abb. 6

In Abb. 6 sind die Kurven des Verlaufs des Verstärkungskoeffizienten $k(\alpha)$, der sich mit der Phasenverschiebung ändert, für $m_R = 1$; 1,5 und 0,5 dargestellt.

Für einem bestimmten MM erhält man den Wert des Verstärkungskoeffizienten, wenn man die Gleichungen (29) und (30) und Abb. 6 betrachtet.

In Abb. 7 sind die Kurven $\psi_E(\alpha)$ für dieselben Werte des Koeffizienten m_R, nach Gleichung (27), dargestellt.

b) *Der Fall* $X_{1s} \gg R_1$, $X_{2s} \gg R_2$.

In diesem Fall ist $\psi_1 = \psi_2 = +\pi/2$. Das Zeigerdiagramm der Spannungen, Ströme und Durchflutungen ist in Abb. 8 gezeigt.

Für diesen Fall haben wir:

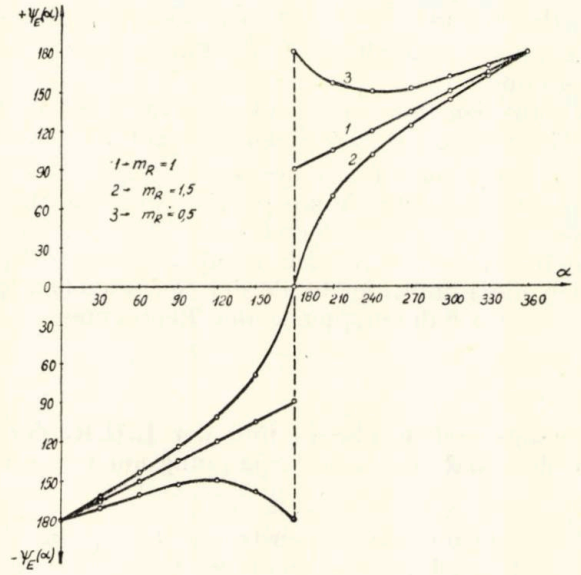


Abb. 7

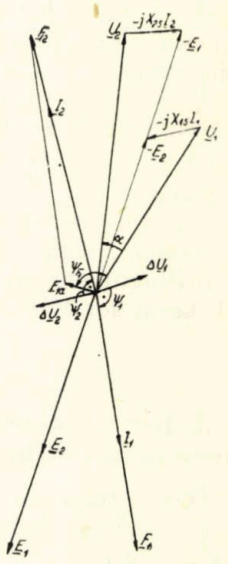


Abb. 8

$$\psi_z = \psi_x = -\operatorname{arctg}\frac{R_1 X_{2s} + R_2 X_{1s} + \omega k_1 (n_1^2 R_2 + n_2^2 R_1)}{X_{1s} X_{2s} + \omega k_1 (n_1^2 X_{2s} + n_2^2 X_{1s})} = +\pi,$$

(31) $$\underline{F}'_{1a}(\alpha) = F'_{1a}(\alpha)\, e^{j\psi'_{F_1}(\alpha)} = -\underline{F}'_{2a}(\alpha),$$

wo

(32) $$F'_{1a}(\alpha) = F'_{210}\sqrt{1 + m_x^2 + 2m_x \cos\alpha} = F'_{2a}(\alpha),$$

(33) $$\psi'_{F_1}(\alpha) = \varphi'(\alpha) + \frac{\pi}{2},$$ (34) $$\psi'_{F_2}(\alpha) = \varphi'(\alpha) - \frac{\pi}{2},$$

$$\varphi'(\alpha) = \operatorname{arctg} \frac{m_x \sin \alpha}{1 + m_x \cos \alpha}, \tag{35}$$

$$F'_{110} = F'_{210} = \frac{n_1 U_1 X_{2s}}{c_x}; \tag{36}$$

$$c_x \approx a = -[X_{1s} X_{2s} + \omega k_1 (n_1^2 X_{2s} + n_2^2 X_{1s})],$$

$$k_x = \frac{X_{1s}}{X_{2s}}, \quad m_x = \frac{k_x}{k_{120} k_{12}}.$$

Aus (31) folgt, dass die Hodographe des Zeigers $\underline{F}'_{1a}(\alpha)$ und $\underline{F}'_{2a}(\alpha)$ auch in diesem Fall Kreise sind, aber das Modul und die Phase sind von den Gleichungen (32)...(36) bestimmt.

Ähnlich wie im ersten Fall, berechnet man den Ausdruck der E.M.K. der Frequenz f, die in die Wicklungen n'_e für diesen Grenzfall induziert ist.

In praktischen Bedingungen, weil die Abmessungen klein sind und der Aufbau des MM als Messungselement kompakt ist, sind die Streuinduktivitäten in Beziehung zu den Wirkwiderständen der Wicklungen übersehbar. Folglich arbeitet der MM so wie im ersten Fall. Doch, in bestimmten Bedingungen, in welchen die Blindwiderstände der Speisequellen gross sind, kann der MM in dem zweiten Fall entsprechenden Bedingungen arbeiten.

3. Der Ausdruck des magnetischen Flusses und der E.M.K. der Frequenz $2f$, wenn man den MM von zwei Spannungsquellen speist

Wir betrachten nur den Fall $R_1 \gg X_{1s}$, $R_2 \gg X_{2s}$.

Bei Anwesenheit der Durchflutung des Gleichstromes I_c, der die Wicklung n_c durchfliesst (Abb. 2 *a*), wird in der Wicklung n_e die E.M.K. der Frequenz $2f$ induziert:

$$e_M(\alpha, \omega t) = -n_e \frac{\mathrm{d}\Phi_M(\alpha, \omega t)}{\mathrm{d}t}, \text{ oder } \underline{E}_M(\alpha) = -\mathrm{j}2\omega n_e \underline{\Phi}_{mM}(\alpha), \tag{37, 38}$$

wo $\Phi_{mM}(\alpha)$ die Amplitude des magnetischen Flusses der zweiten Harmonischen entspricht, von α abhängenden und durch die Ausgangswicklung n_e des MM fliesst.

Bei Anwesenheit des Gleichstromes und falls man die Gleichungen (14), (15) und Abb. 2 *a* betrachtet, werden die resultierenden augenblicklichen Durchflutungen in den zwei Bestandteilen des MM sein:

$$\begin{cases} F_1(\omega t, \alpha) = F_c + F_{1a}(\alpha) \cos [\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)], \\ F_2(\omega t, \alpha) = F_c - F_{1a}(\alpha) \cos [\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)]. \end{cases} \tag{38}$$

Wenn man die Gleichungen (5) und (38) betrachtet, werden die magnetischen Flüsse, die die zwei Kerne durchfliessen mit Hilfe der Beziehungen

$$(39)\quad \begin{cases} \Phi_1(\omega t,\ \alpha) = k_1\{F_c + F_{1a}(\alpha)\cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)]\} + \\ \qquad + k_3\{F_c + F_{1a}(\alpha)\cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)]\}^3, \\ \Phi_2(\omega t,\ \alpha) = k_1\{F_c - F_{1a}(\alpha)\cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)]\} + \\ \qquad + k_3\{F_c - F_{1a}(\alpha)\cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)]\}^3 = \Phi_1(\omega t + \pi, \alpha). \end{cases}$$

berechnet.

Die Flüsse $\Phi_1(\omega t)$ und $\Phi_2(\omega t)$ sind periodische nichtsinusförmige Funktionen die man in Fourierreihen entwickeln kann:

$$(40)\quad \begin{cases} \Phi_1(\omega t,\ \alpha) = \Phi_0 + \Phi_1' \sin\omega t + \Phi_2' \cos\omega t + \Phi_1'' \sin 2\omega t + \\ \qquad + \Phi_2'' \cos 2\omega t + \ldots = \Phi_0 + \Phi' \sin[\omega t + \varphi_1(\alpha)] + \\ \qquad + \Phi'' \sin[2\omega t + \varphi_2(\alpha)] + \ldots, \\ \Phi_2(\omega t,\ \alpha) = \Phi_0 - \Phi_1' \sin\omega t - \Phi_2' \cos\omega t + \Phi_1'' \sin 2\omega t + \\ \qquad + \Phi_2'' \cos 2\omega t - \ldots = \Phi_0 - \Phi' \sin[\omega t + \varphi_1(\alpha)] + \\ \qquad + \Phi'' \sin[2\omega t + \varphi_2(\alpha)] - \ldots \end{cases}$$

Bei Anwendung der bekannten Rechnungsgleichungen der Fourierreihenkoeffizienten erhält man:

$$\Phi_0 = k_1 F_c + k_3 F_c^3 + \frac{3}{2} k_3 F_c F_{1a}^2(\alpha),$$

$$\Phi_1' = -k_1 F_{1a}(\alpha)\sin\psi_{F_1}(\alpha) - \frac{3}{4} k_3 F_{1a}^3(\alpha)\sin\psi_{F_1}(\alpha) - 3k_3 F_c^2 F_{1a}(\alpha)\sin\psi_{F_1}(\alpha),$$

$$\Phi_2' = k_1 F_{1a}(\alpha)\cos\psi_{F_1}(\alpha) + \frac{3}{4} k_3 F_{1a}^3(\alpha)\cos\psi_{F_1}(\alpha) + 3k_3 F_c^2 F_{1a}(\alpha)\cos\psi_{F_1}(\alpha),$$

$$\Phi_1'' = -\frac{3}{2} k_3 F_c F_{1a}^2(\alpha)\sin 2\psi_{F_1}(\alpha), \qquad \Phi_2'' = \frac{3}{2} k_3 F_c F_{1a}(\alpha)\cos 2\psi_{F_1}(\alpha),$$

$$\Phi' = \sqrt{\Phi_1'^2 + \Phi_2'^2} = k_1 F_{1a}(\alpha) + \frac{3}{4} k_3 F_{1a}^3(\alpha) + 3k_3 F_c^2 F_{1a}(\alpha),$$

$$\Phi'' = \sqrt{\Phi_1''^2 + \Phi_2''^2} = \frac{3}{2} k_3 F_c F_{1a}^2(\alpha),$$

$$\operatorname{tg}\varphi_1(\alpha) = \frac{\Phi_2'}{\Phi_1'} = -\operatorname{ctg}\psi_{F_1}(\alpha), \qquad \varphi_1(\alpha) = \psi_{F_1}(\alpha) + \frac{\pi}{2},$$

$$\operatorname{tg}\varphi_2(\alpha) = \frac{\Phi_2''}{\Phi_1''} = -\operatorname{ctg} 2\psi_{F_1}(\alpha), \qquad \varphi_2(\alpha) = 2\psi_{F_1}(\alpha) + \frac{\pi}{2},$$

. . . . . .

Damit werden die Gleichungen (40):

$$(41)\quad \begin{cases} \Phi_1(\omega t, \alpha) = \Phi_0 + \Phi' \cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)] + \\ \qquad + \Phi'' \cos[2\omega t + 2\psi_{F_1}(\alpha)] + \cdots, \\ \Phi_2(\omega t, \alpha) = \Phi_0 - \Phi' \cos[\omega t + \psi_{F_1}(\alpha)] + \\ \qquad + \Phi'' \cos[2\omega t + 2\psi_{F_1}(\alpha)] - \cdots \end{cases}$$

Der resultierende Fluss, der die Ausgangswicklung n_c durchfliesst, ist:

$$(42)\quad \Phi_M(\omega t, \alpha) = \Phi_1(\omega t, \alpha) + \Phi_2(\omega t, \alpha) = 2\Phi_0 + 2\Phi'' \cos[2\omega t + 2\psi_{F_1}(\alpha)] + \cdots$$

Vernachlässigt man in (37) die höheren geraden Harmonischen ($4f$, $6f$ u.a.) so erhält man den Ausdruck der Ausgangsspannung der Frequenz $2f$ in Effektivwerte:

$$(43)\quad \underline{E}_M(\alpha) = 3\sqrt{2}\,\omega n_e k_3 F_c F_{1a}^2(\alpha) e^{j[2\psi_{F_1}(\alpha) - \pi/2]}.$$

Wenn man (17) ... (19), (22), (23) betrachtet, kann die Gleichung (43) umgeformt werden:

$$(44)\quad \underline{E}_M(\alpha) = K_E \underline{E}_M^*(\alpha) = K_E E_M^*(\alpha) e^{j\psi_M(\alpha)} = E_M(\alpha) e^{j\psi_M(\alpha)},$$

wo

$$(45)\quad K_e = \frac{3\sqrt{2}F_c}{\omega} \cdot \frac{k_3}{k_1^2} \cdot \frac{n_e}{n_1^2} \cdot \frac{U_1^2}{(1 + k_R/k_{120}^2)^2},$$

$$(46)\quad E_M^*(\alpha) = 1 + m_R^2 + 2m_R \cos\alpha = k^2(\alpha),$$

$$(47)\quad \psi_M(\alpha) = 2\psi_{F_1}(\alpha) - \frac{\pi}{2} = 2\varphi(\alpha) - \frac{3\pi}{2} = 2\varphi(\alpha) + \frac{\pi}{2},$$

$$(48)\quad E_M(\alpha) = K_E E_M^*(\alpha).$$

Aus (44) ... (48) folgt dass der Ausgangsspannungswert mit doppelter Frequenz des MM von dessen konstruktiven Konstanten (n_2, n_1, k_{12}, k_{120}), von den Eigenschaften des magnetischen Kreises (k_1, k_3) den Speisespannungsfrequenzen, der Gleichstromdurchflutung F_c und von der Beziehungsspannung U_1, abhängig ist; ausserdem hängt $E_M(\alpha)$ auch vom Quadrat des Zeigersmoduls $\underline{k}(\alpha)$ (Gl. (17)), ab.

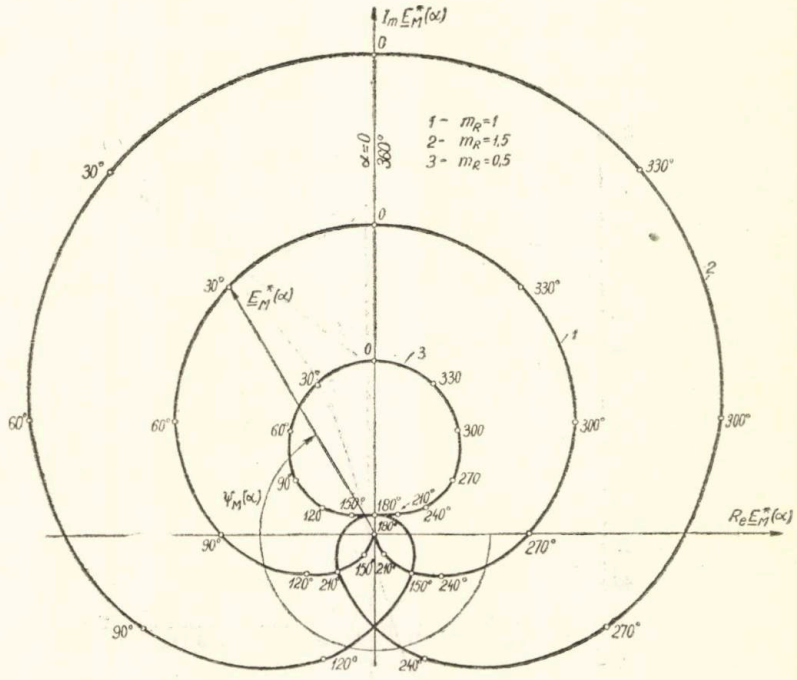

$Im\,\underline{E}_M^*(\alpha)$
$Re\,\underline{E}_M^*(\alpha)$
$E_M^*(\alpha)$
$\Psi_M(\alpha)$
$\alpha=0$
1 - $m_R=1$
2 - $m_R=1,5$
3 - $m_R=0,5$

Abb. 9

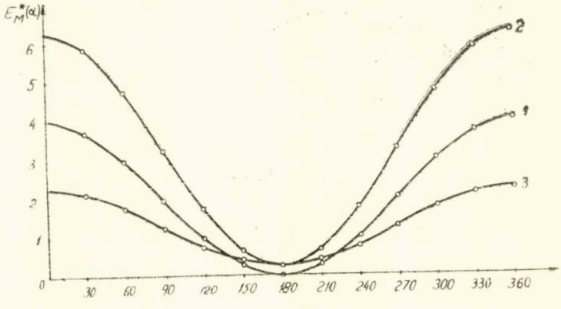

$E_M^*(\alpha)$
1
2
3

Abb. 10

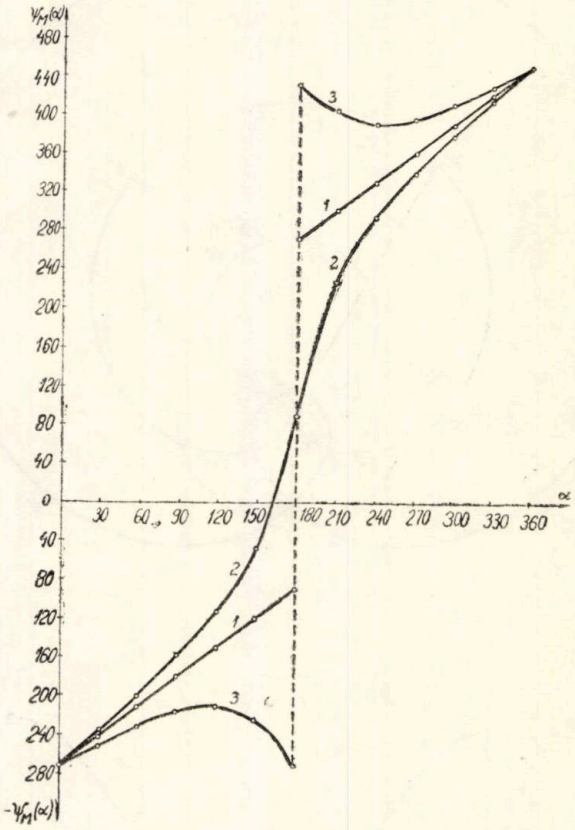

$\psi_{F1}(\alpha)$
480
440
400
360
320
280
240
200
160
120
80
40
0
40
80
120
160
200
240
280
$-\psi_{F1}(\alpha)$
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
330
360
α
1
2
3

Abb. 11

Für einem bestimmten MM und für vorgelegte Arbeitsbedingungen (ω, U_1, F_c), ist die Art des Verlaufs $\underline{E}_M(\alpha)$ streng von $\underline{E}^*_M(\alpha)$ bestimmt.

Abb. 9 stellt die Zeigerhodographe $\underline{E}^*_M(\alpha)$ für die drei Werte von m_R dar: 1° $m_R = 1$, 2° $m_R = 1{,}5$, 3° $m_R = 0{,}5$.

In den Abb. 10 und 11 sind die Kennlinien $E^*_M(\alpha)$ (Gl. (46)) und $\psi_M(\alpha)$ (Gl. (47)) gezeichnet.

Für andere Werte der Konstanten m_R leiden die Lage und die Form der Hodographen $\underline{E}^*_M(\alpha)$ folgende Änderungen. Für $m_R > 1$, bei $\alpha = 0°$ und $\alpha = 180°$ wächst der Wert $E^*_M(\alpha)$ um so schneller je grösser m_R ist, die Hodographenform bleibt dieselbe. Für $m_R < 1$ und $\alpha = 180°$ wächst der Wert $E^*_M(\alpha)$ mit der Verkleinerung von m_R; bei $\alpha = 0°$ verkleinert sich der Wert $E^*_M(\alpha)$ zugleich mit m_R; $\underline{E}^*_M(\alpha)$ schränkt, bei der Grenze, für $m_R = 0$, zum Punkten $(0, +j)$ aus der Komplexenebene, ein.

Kennt man den Ausdruck $\underline{E}^*_M(\alpha)$, die Gleichungen (44) und (46), betreffend sein Hodograph (Abb. 9), so kann man den Ausdruck der Ausgangsspannung des MM $E_M(\alpha)$ für den angegebenen Modulator und für den auferlegten Werten U_1, ω und F_c erhalten.

Aus Abb. 10 erkennt sich, dass wenn man die Konstante m_R bzw. das Verhältnis k_{12} passend wählt, kann man Kurven mit verschiedenen Steilheiten, also mit verschiedene Empfindlichkeiten $dE_M(\alpha)/d\alpha$ der MM als statischer Phasenmessungselement, erzielen.

Aus Abb. 9 und 11 folgt, dass für beliebige Werte der Konstanten m_R, die Phase der E.M.K. gegenüber der Beziehungsspannung U_1, mit der Phasenverschiebung α, kontinuierlich verläuft. Ausserdem, abhängig von dem Wert der Konstanten m_R, wie aus Gleichung (21) folgt, kann die Phasenverschiebung $\varphi(\alpha)$ grösser, gleich oder kleiner als die Phasenverschiebung α zwischen den Speisespannungen werden.

Also, laut Gleichung (47) kann die Phase der Ausgangsgrösse des MM, $\psi_M(\alpha)$, ein Vervielfacher der Phasenverschiebung α sein, und das kann ein Vorteil in den Fällen in welchen die Phase α der Eingangsgrösse sich zwischen für Messungen nicht passenden Grenzen ändert, sein.

4. Schlussfolgerungen

Der MM mit Ausgang bei doppelter Frequenz erlaubt die Messung der Phasenverschiebung α zwischen den Speisespannungen, durch Messung des Ausgangsspannungswertes $E_M(\alpha)$ (Abb. 9 und 10 und Gl. (43), (46)). Für einen bestimmten Speisespannungsverhältnis und für eine bestimmte Gleichstromdurchflutung F_c, für $0 < \alpha < 180°$, ist der Wert von $E_M(\alpha)$ nur von der Phasenverschiebungsgrösse α bestimmt.

Unabhängig je welche die Werte der Konstanten des MM sind, die Gegenphasenlage der Speisespannungen vom Minimalwert der Ausgangsspannung herausgebracht ist.

Die Empfindlichkeit des Messungselements ist vom Speisespannungsverhältnis abhängig.

Die Phase der Ausgangsspannung, $\psi_M(\alpha)$, ist von der Phasenverschiebung zwischen den Speisespannungen bestimmt (Gl. (21), (47)). Der Winkel $\psi_M(\alpha)$ kann also bei einem von m_R bestimmten Masstab, ein Mass für α vorstellen.

Wenn der MM noch zusätzliche Wicklungen der Art die man mit n'_c bezeichnet (Abb. 2*a*) vorgesehen ist, induzieren sich in diesen Spannungen der Frequenz f, dessen Wert und Phase von der Phasenverschiebung zwischen den Speisespannungen, abhängig sind. In diesem Fall, für $m_R=1$ ändert sich auch die Phase der induzierten Spannug bei $\alpha = 180°$. Mit einer solchen Schaltung kann der MM ein Phasenmessungselement mit zwei gleichzeitigen Ausgängen, eine bei der Frequenz f und die andere bei der Frequenz $2f$ bilden.

Eingegangen am 30. XI 1968

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Elektroenergetik

LITERATURVERZEICHNIS

1. Розенблат М. А., Радиотехника, 1956, **XI**, *8*, стр. 36—51.
2. Bejan I., *Contribuțiuni experimentale la studiul funcționării amplificatorului magnetic cu ieșirea la frecvență dublă ca element de măsură*. Dizertație, Inst. polit., Iași, 1964.
3. Boțan N. V., Bejan I., St. și cerc. de energ. și electrot., 1965, **15**, *3*.
4. Balaban G., Bejan I., Bul. Inst. polit. Iași, 1969, **XV** (**XIX**), *1—2*, s. III, p. 133.
5. Розенблат М. А., *Магнитные усилители*. Т. **I**, **II**, Изд. Сов. Радио, М., 1960.
6. Piotrovski L. M., *Mașini electrice*. EES, Buc., 1953, (aus russisch übersetzt).

STUDIUL MODULATORULUI MAGNETIC CU IEȘIRE LA FRECVENȚĂ DUBLĂ CA ELEMENT DE MĂSURĂ A FAZEI

(Rezumat)

Se prezintă studiul modulatorului magnetic cu ieșire la frecvență dublă în raport cu frecvența t.m.m. alternative de excitație, în cazul alimentării acestuia cu două tensiuni alternative de frecvență f la două înfășurări de excitație distincte (fig. 2).

Se stabilește expresia t.e.m. de ieșire de frecvență $2f$ în funcție de modulul tensiunilor, raportul lor și defazajul dintre acestea, precum și constantele constructive ale modulatorului magnetic.

Se găsește că valoarea t.e.m. de ieșire, de frecvență $2f$, variază armonic (în cosinus) în funcție de unghiul de defazaj dintre tensiunile de excitație, amplitudinea ei fiind determinată de raportul acestora. Faza t.e.m. de ieșire, în raport cu originea, variază într-un anumit raport în comparație cu defazajul dintre tensiunile de excitație, acesta fiind determinat de raportul tensiunilor de excitație. Pe această cale se poate obține o multiplicare sau o demultiplicare a defazajului dintre tensiunile alternative.

Modulatorul magnetic prevăzut cu o înfășurare suplimentară poate furniza și o t.e.m. alternativă de frecvență f, a cărei mărime și fază depinde de defazajul dintre tensiuni. În acest mod se obține un element de măsură a fazei dintre două tensiuni alternative, cu ieșirea la frecvențele $2f$ și f.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

D. C. 621-526; 621.313.223-9

THE TRANSIENT REGIMES AT THE SWITCHING IN OF THE D.C. MOTORS USED IN AUTOMATISATION

I. INDEPENDENT EXCITATED MOTOR

BY

ZAIRA MURGU

1. Introduction

The problem of choosing, implimenting and behaviour of a motor for the automatic control of a system is a very important matter, because seldom can a perfect motor adapted to the operational necessities be found.

Among widespred electrical motors only some have importance as servomotors for the linear automatic system, their range of linearity being much larger. These are : the D.C. motor with independent excitation, the series D.C. motor with double excitation, the double phase A.C. motor and the synchronous motor.

With increasing utilization of the nonlinear automatic control system, a full study of the power element for the entire range of operation is of a great interest. This is because the power element has the smallest passing path in the automatic control system. The nonlinearities are caused by its operational characteristics, its shift dry frictions and saturation.

On the other hand, due to random signals, the control systems functions with frequent changes of the operating regimes. Hence, the enlargement of transient regime of the power elements is very important. These regimes take place at : on-off switch, speed control or at the variation of the static moment of the motor shaft. In these cases it is necessary to establish the transient output, the time of the transient regime, the current variation and also the energy balance.

When the nonlinearity is not involved or when the whole system can be exchanged into a linear system in series with a nonlinear element the solution of the nonlinear problem can be obtained through analytical method.

Hereafter the transient regime of a D.C. servomotor which appear at the switching in are analysed.

2. The Theory of Transient Regime of D.C. Motor

At a quick jump of the working voltage, the motor is operating in transient regime. This regime is influenced by magnetic inertia, that would change the equilibrium of the permanent motor regime ; on the other hand, it is influenced by inertia of spining masses which will deter-

mine an acceleration. At the motor acceleration, due to circuit inductances and increasing of armature e. m. f., only after a certain period the currents will reach their stationary values. The time of electromagnetic phenomenon is determined by the time constants of the electrical circuits, and the acceleration time is conditioned by an exceeding moment.

The factors generally influencing the transient processes that appear in this case are: nonlinear shape of magnetization characteristics, armature reaction, eddy currents in massive sides of poles, variation of principal pole leakages, variation of voltage drop at brushes—collector contact, variation character of the static moment.

The influence of these factors implies a complete nonlinear character of the mathematical relations, creating serious difficulties in computation. Based on the magnitude of the equalizing factors used, the nonlinear differential equations describing the phenomena may be employed only approximately [1]. Even so, the utilization of analytical methods that generalize the problem are prefered.

In relation with the specifics of the motor, in the study, the factors influencing the process will be taken into consideration. The study is done in the following two casses: the independent excitation and the selfexcitation, both of them at idle running ans with the load.

3. Independent Excitated Motors

This case had been studied in various works for a large power range [2] ... [5]. But in studies for simplification, in general, the electromagnetic phenomenon taking place during the starting moment are considered to be neglected.

After motor flux excitation, servomotors are started by their direct switching into the voltage source[1]). The starting time of the motor is not longer than the one required for the current increase, and before the current value become dangerous, the armature will have a speed which determine a considerable counter e. m. f. The time of the mechanical transient regime is smaller and hence comparable with the one of the electromagnetic transient regime (the more so as the inertia is smaller). Therefore, for the exact study of the process, the complete equation that expresses the both phenomena is used.

3.1. Neglecting the armature reaction[2]), eddy currents and voltage drop at collector—brushes[3]), the operating equation during the transient regime, at idle running, are:

---

[1]) Having small moving masses with relative small friction forces during the start, the starting rheostat can be excluded because the shock and sparks at the colecting brushes are small.

[2]) For small power motors, without subsidiary poles having the brushes aranged on the neutral geometric axis, the comutation reaction, in fact, compensates the demagnetizations action of the transversal reaction of the armature, and thus the resulting influence of the total armature reaction upon the field of the main poles is not important and in computation can be neglected.

[3]) With these simplifications the errors are small and the process analyses is thus facilitated.

$$\begin{cases} U = RI + L\dfrac{dI}{dt} + C_e n, \\ M = M_j = J\dfrac{d\omega}{dt} = C_m I, \\ I = \dfrac{J}{C_m}\cdot\dfrac{d\omega}{dt}, \end{cases} \quad \text{or} \quad \begin{cases} \dfrac{d^2\omega}{dt^2} + \dfrac{1}{T_e}\cdot\dfrac{d\omega}{dt} + \dfrac{\omega - \omega_0'}{T_e T_m} = 0, \\ \dfrac{d^2 I}{dt^2} + \dfrac{1}{T_e}\cdot\dfrac{dI}{dt} + \dfrac{I}{T_m T_e} = 0, \end{cases}$$

where: U — supply voltage, I — armature current, R, L — circuit paremeters, M — motor moment, J — inertia moment, $C_e = E/n$, $C_m = C_e/1{,}03$, E — counter e. m. f. ω — angular motor velocity, ω_0' — limitted angular velocity, without load, $T_e = L/R$ — electromagnetic time constant of armature circuit, $T_m = \dfrac{GD^2}{375}\cdot\dfrac{R}{C_e C_m}$ — electromechanical time constant.

The differential equation solutions are exponential and their exponents have differents values in function of the T_e at T_m ratio.

When $T_e/T_m < 1/4$ (frequent case in practice) the exponents are real. In the instant of switching in, (t=0), because the motor does not rotate and current is not drawn from the network, $\omega = 0$ and $I = 0$. In these conditions we are:

$$(1) \qquad \begin{cases} \omega = \omega_0'\left\{1 - \dfrac{1}{2D}\left[(1+D)e^{\beta_2 t} - (1-D)e^{\beta_1 t}\right]\right\}, \\ I = \dfrac{E}{RD}\left(e^{\beta_2 t} - e^{\beta_1 t}\right), \quad \beta_{1,2} = -\dfrac{1}{2T_e}(1 \pm D), \end{cases}$$

where $D = \sqrt{1 - 4T_e/T_m}$.

Because $\beta_{1,2}$ are always negatives, the exponential functions are decreasing with time; the speed is gradually approaching the stationary value ω_0 and the current reaches a maximum and then decreases to its empty running operation[4]).

When $T_e \ll T_m$, the electrical and mechanical transient regimes are independent, the electrical one being damped when the motor reaches an increased speed[5]).

Let us analyse also the energy balance of the servomotor during the transient period. For the real exponents, the law of loss variations during the starting time is given by the relations:

---

[4]) An adequate inductance coil introduction in the armature circuit will decrease the starting current shock.

[5]) This is happening in the case of starting resistance utilisation.

$$(2)\qquad \begin{cases} \Delta p_1 = gM_0\,\omega \left\{ 1 - \dfrac{1}{2D}\left[(1+D)e^{\beta_2 t} - (1-D)e^{\beta_1 t}\right]\right\}, \\ \Delta p_2 = \dfrac{k_1 E}{RD}\left(e^{\beta_2 t} - e^{\beta_1 t}\right), \\ \Delta p_3 = \dfrac{k_2 E^2}{R^2 D^2}\left[e^{2\beta_2 t} + e^{2\beta_1 t} - 2e^{(\beta_1+\beta_2)t}\right], \end{cases}$$

where: Δp_1 — constant losses at the variation of the load (representing the sum of the mechanical and iron losses); they are considered proportional with the speed, Δp_2 — the losses at sliding contact; they are proportional with I, Δp_3 — the losses in the copper and the additional ones; they are proportional with I^2, M_0 — the idle running moment, k_1 — coefficient that takes in account the brush and the sliding contact qualities (and also the density and direction current, the brush pressure and the sliding contact speed), k_2 — coefficient that involve the winding resistance, the skin effect and the additional losses in the motor.

In this case the consumption of energy during the starting period will be:

$$\Delta A_p = g\omega_0'(M_j + M_0)\left\{ t_p - \frac{1}{2D}\left[\frac{1+D}{\beta_1}\left(e^{\beta_2 t_p} - 1\right) + \frac{1-D}{\beta_1}\left(e^{\beta_1 t_p} - 1\right)\right]\right\} +$$

$$(3)\qquad + \frac{k_1 E}{RD}\left\{\frac{1}{\beta_2}\left(e^{\beta_2 t_p} - 1\right) - \frac{1}{\beta_1}\left(e^{\beta_2 t_p} - 1\right)\right\} + \frac{k_2 E^2}{R^2 D^2}\left\{\frac{1}{2\beta_2}\left(e^{2\beta_2 t_p} - 1\right) -\right.$$

$$\left. - \frac{2}{\beta_1 + \beta_2}\left[e^{(\beta_1+\beta_2)t} - 1\right] - \frac{1}{2\beta_1}\left(e^{2\beta_1 t_p} - 1\right)\right\} + \Delta p_{ex} t_p,$$

where: t_p — the starting time, Δp_{ex} — the excitation losses, $g = 9{,}81$ m/sec^2.

In Fig. 1 is given the obtained oscillogram for the idle running of a 60 W motor at 26 V, 5 A and 7,500 r.p.m. In Fig. 2 are given the curves of the starting process magnitudes, obtained from calculus: a) at $T_e = 0$, b) at $T_e = 0.01$ s.

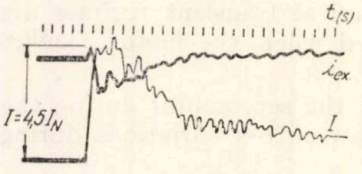
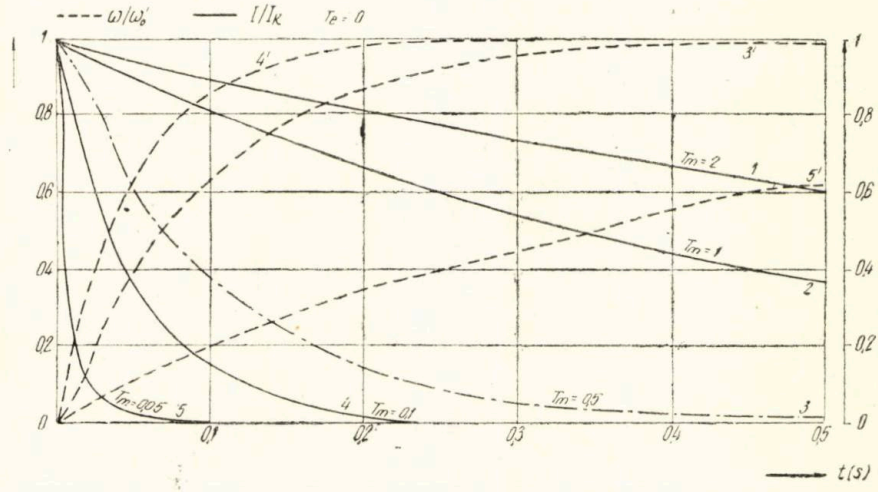
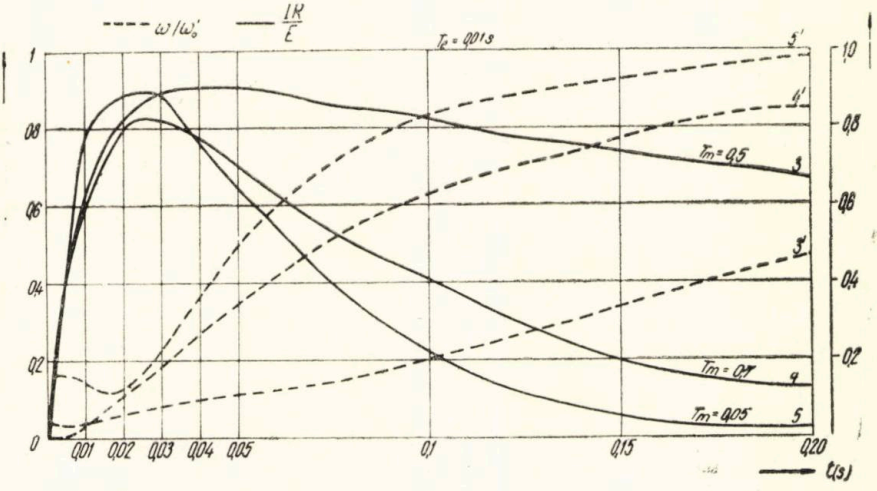


Fig. 1. — Oscillogram for the currents I and i_{ex} for the empty running without starting rheostat of a D.C. 50 W, 26 V and 7,500 r.p.m motor.

The diagrams show that transient electromagnetic phenomenon affects both the transient magnitude diagram shape and the duration of this regime. Thus the current increases rapidly from the zero value towards a maximum, but this (because the circuit inductance), does not reach the shortcircuit current value. The current oscillogram for small power motor is comparable with the data obtained



a



b

Fig. 2. — The current and speed variation curves for $T_e/T_m < 1/4$ and Φ=const., $M_s = 0$: $a - T = 0$, $b - T_e = 0{,}01$ s ; curve $1 - T_m = 2$ s, curve $2 - T_m = 1$ s, curve $3 - T_m = 0{,}5$ s, curve $4 - T_m = 0.1$ s, curve $5 - T_m = 0.05$ s.

from calculus, in the case of the complete equation of the studied regime. The omission of the transient electromagnetic phenomenon influences upon the value of the shock current, when the inertia is small.

3.2. The Load Motor Switching In

3.2.1. Let us consider M_s — the load couple, supposing that it remains constant for the entire starting period of the process. From the equilibrium equation of the couples we have:

$$M(t) = M_s + J\frac{\mathrm{d}\omega(t)}{\mathrm{d}t}$$

and because

$$E(t) = \frac{p}{a}\cdot\frac{1}{2\pi}\Phi\cdot 10^{-8}\omega(t) = gC_m\omega(t),$$

results:

$$M(t) = \frac{P(t)}{\omega(t)} = \frac{E(t)\,I(t)}{\omega(t)} = C_m I(t).$$

The Laplace transform for the operating mathematical relations of the given circuit are

$$U = E(s) + RI(s) + sLI(s), \qquad M(s) = C_m I(s) = M_s + sJ\omega(s),$$

or

$$I(s) = \frac{U - gC_m\omega(s)}{R + sL}, \qquad \omega(s) = \frac{I(s) - M_s/C_m}{sJ/C_m},$$

$$E(s) = gC_m\omega(s) = \frac{I(s) - M_s/C_m}{sJ/C_m^2 g},$$

where s is the complex frequency.

After transformation we get:

$$\omega(s) = \frac{C_m U - M_s R}{JL}\cdot\frac{1}{s^2 + s/T_e + 1/T_e T_m} - \frac{M_s}{J}\cdot\frac{s}{s^2 + s/T_e + 1/T_e T_m}.$$

Using the factorisation theorem and the obtained t functions tabels [6], corresponding to the complex plane image, we get:

$$(4)\quad \omega(t) = \left(\frac{U}{gC_m} - \frac{M_s}{gC_m^2}R\right)\left[1 - \mathrm{e}^{-\delta t}\left(\cos\omega_0 t + \frac{\delta}{\omega_0}\sin\omega_0 t\right)\right] - \frac{M_s}{J\omega_0}\mathrm{e}^{-\delta t}\sin\omega_0 t,$$

where

$$\delta = \frac{R}{2L}, \qquad \omega_0 = \sqrt{\frac{gC_m^2}{LJ} - \frac{R^2}{4L^2}}.$$

The current is:

$$I(t) = \frac{M_s}{C_m} + \frac{\mathcal{J}}{C_m}\cdot\frac{\mathrm{d}\omega(t)}{\mathrm{d}t},$$

i. e.

$$I(t) = \frac{M_s}{C_m} + e^{-\delta t}\left(\frac{UC_m - M_s R/2}{C_m L\omega_0}\sin\omega_0 t - \frac{M_s}{C_m}\cos\omega_0 t\right). \tag{5}$$

In Fig. 3 are given the current starting curves obtained from equation (5), for different values of T_e, T_m and M_s; this is done for a D.C. current motor of 50 W, 110 V, 1,400 r.p.m. In Fig. 4 is represented the variation of ω for the same motor. It can be seen that the current curve

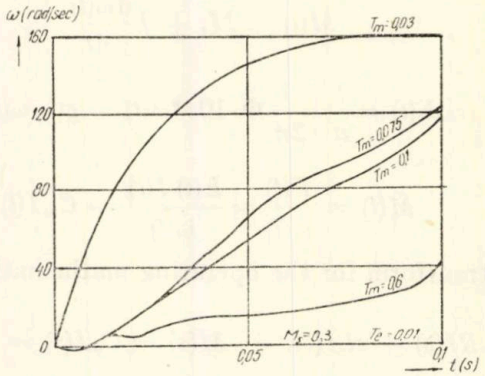
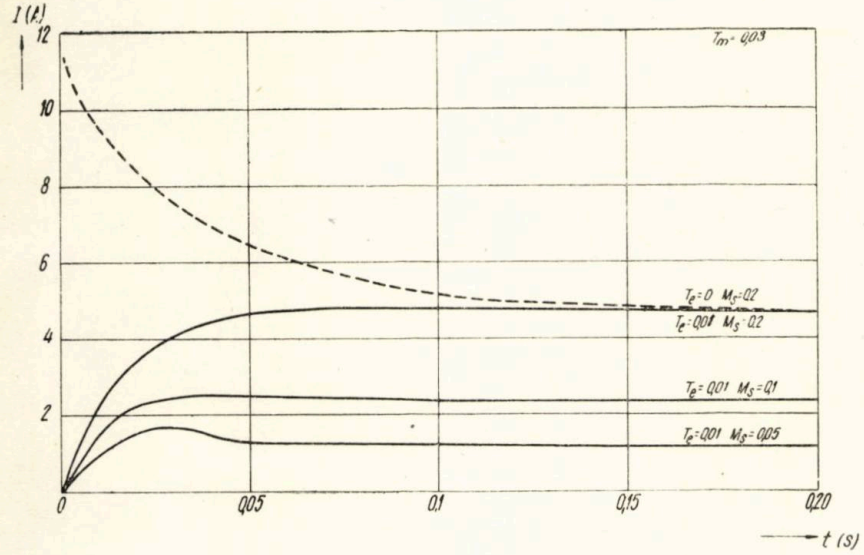


Fig. 4 — The variation of ω for M_s=0,2 kgm.

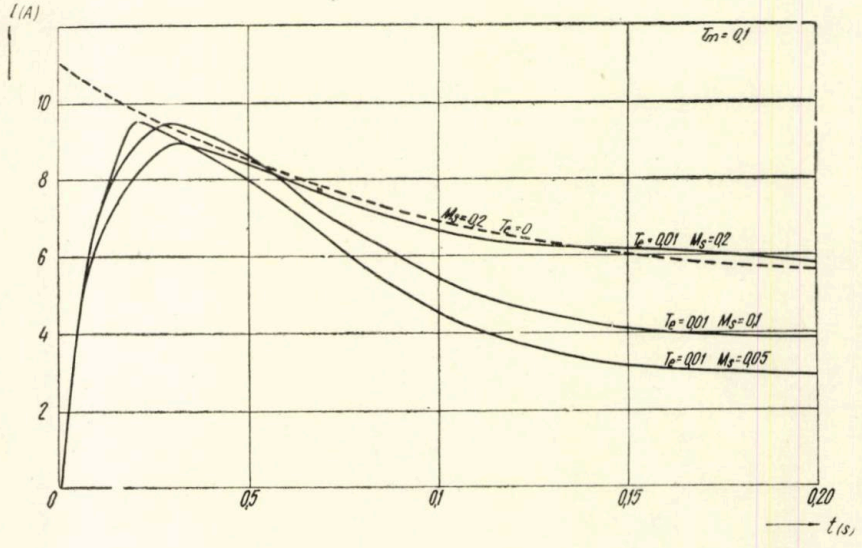
stape and the current shock are influenced by T_e (although this has a small value), the more, the T_m and M_s are smaller. To compare with the complete equation case of the transient regime, Fig. 3, show the cases when $T_e = 0$ (for $M = M_{max}$).

At the constant load, the loss relations become:

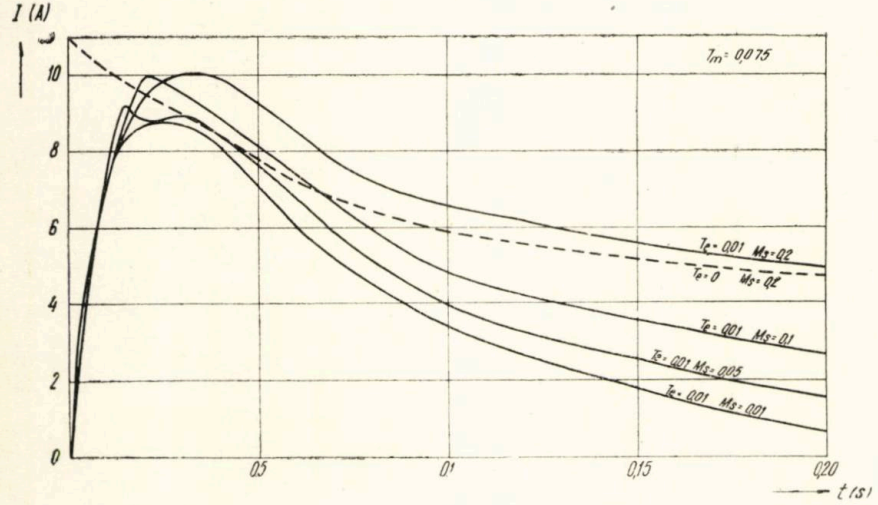
$$\begin{cases} \Delta p_1 = gM_0\left\{\left(\dfrac{U}{gC_m} - \dfrac{M_s R}{C_m^2 g}\right)\left[1 - e^{-\delta t}\left(\cos\omega_0 t - \dfrac{\delta}{\omega_0}\sin\omega_0 t\right)\right] - \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{M_s}{J\omega_0} e^{-\delta t}\sin\omega_0 t\right\}, \\ \Delta p_2 = k_1\left[\dfrac{M_s}{C_m} + e^{-\delta t}\left(\dfrac{UC_m - M_s R/2}{C_m L\omega_0}\sin\omega_0 t - \dfrac{M_s}{C_m}\cos\omega_0 t\right)\right], \\ \Delta p_3 = k_2\left\{\dfrac{M_s^2}{C_m^2}(1 - \cos\omega_0 t) + \left(\dfrac{UC_m - M_s R/2}{C_m L\omega_0}\right)^2 e^{-2\delta t}\sin^2\omega_0 t + \right. \\ \qquad \left. + 2M_s\left(\dfrac{UC_m - M_s R/2}{C_m^2 L\omega_0^2} e^{-\delta t}\sin\omega_0 t - \cos\omega_0 t\sin\omega_0 t\right)\right\}. \end{cases} \tag{6}$$



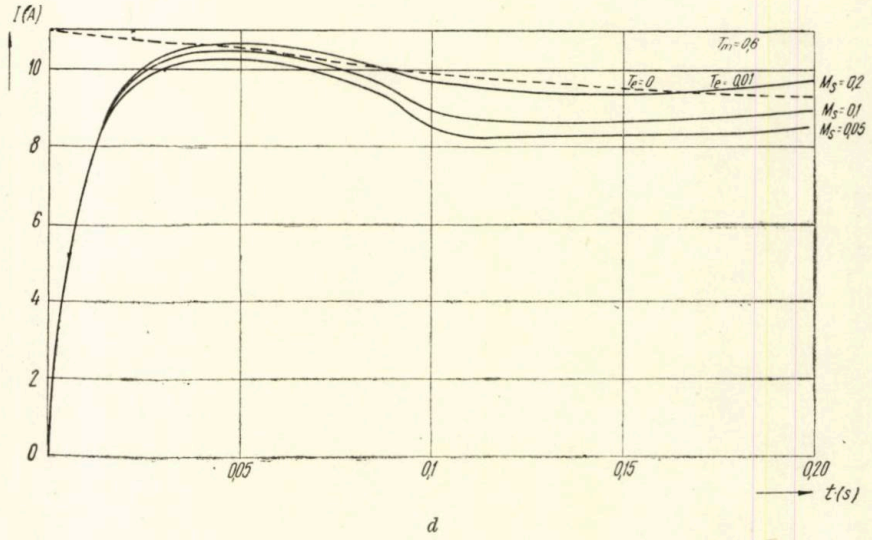
a



c

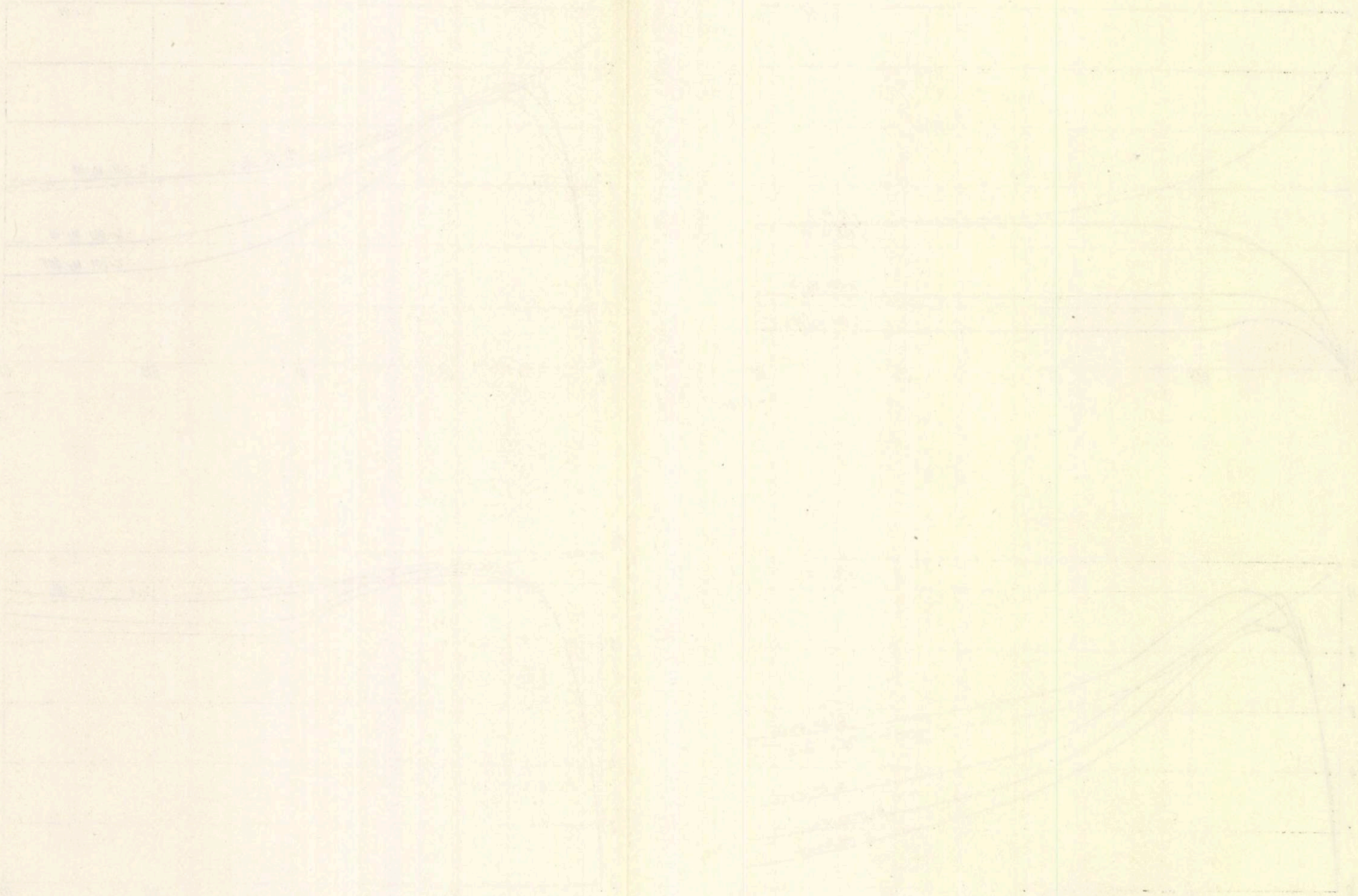


b



d

Fig. 3. — The variation of the current I at the load connection, for M_s = const. and a motor of 0.52 kW, 110 V, 1,400 r.p.m., and $T_e = 0.01$ s : $a - T_m = 0.03$ s, $b - T_m = 0{,}075$ s, $c - T_m = 0{,}15$ s, $d - T_m = 0{,}65$.



3.2.2. Let now consider that the variation law of the static moment during starting time is $M_s = k\omega$[6]).

In the analyses we neglect the friction coefficient. In this case the equation of moments become:

$$M = k\omega + J\frac{d\omega}{dt}$$

and the Laplace transforms of the current and moment are:

$$M(s) = C_m I(s) = (k + sJ)\omega(s), \quad I(s) = \frac{k + sJ}{C_m}\omega(s);$$

it results

$$\omega(s) = \frac{UC_m/LJ}{s^2 + (k/J + R/L)s + g(C_m^2 + kR)/LJ}.$$

For symmetry let us have $L/R = T_1$; $J/K = T_2$; $g(C_m^2 + Rk)/LJ = c'$; at the obtained equation to be applied the factorisation theorem. The denominator roots are: $s_{1,2} = -a' \pm \sqrt{a'^2 - c'}$, where $a' = (1/T_1 + 1/T_2)/2$. Noting $\omega(s) = Q(s)/w(s)$, we get $\omega(t) = \sum_{i=1}^{n} \frac{Q(s_i)}{W'(s_i)} e^{s_i t}$;

$$\omega(t) = \frac{UC_m}{2LJ\sqrt{a'^2 - c'}} [e^{(-a' - \sqrt{a'^2 - c'})t} - e^{(-a' + \sqrt{a'^2 - c'})t}]. \text{ thus}$$

Letting $\sqrt{a'^2 - c'} = \gamma$, we have:

$$(7) \qquad \omega(t) = \frac{UC_m}{2LJ\gamma} [e^{(-a' - \gamma)t} - e^{(-a' + \gamma)t}) = \frac{UC_m}{2LJ\gamma} e^{-a't} \operatorname{sh} \gamma t.$$

Because

$$C_m I(t) = k\omega(t) + J\frac{d\omega}{dt} \quad \text{and} \quad \frac{d\omega}{dt} = \frac{UC_m}{JL} e^{-a't}(-a' \operatorname{sh} \gamma t + \gamma \operatorname{ch} \gamma t),$$

we get:

$$(8) \qquad I(t) = \frac{U}{L\gamma} e^{-a't}\left[\left(\frac{k}{J} - a'\right) \operatorname{sh} \gamma t + \gamma \operatorname{eh} \gamma t\right].$$

In the case of the moment variation with the speed, the loss relations become:

---

[6]) This case is met in practice.

$$(9)\qquad \begin{cases} \Delta p_1 = gM_0 \dfrac{UC_m}{LJ\gamma} e^{-a't} \operatorname{sh} \gamma t, \\ \Delta p_2 = \dfrac{Uk_1}{L\gamma} e^{-a'} \left[\left(\dfrac{k}{J} - a'\right) \operatorname{sh} \gamma t + \gamma \operatorname{ch} \gamma t\right], \\ \Delta p_3 = \dfrac{k_2 U^2}{L^2\gamma^2} e^{-} \left[\left(\dfrac{k}{J} - a'\right) \operatorname{sh} \gamma t + \gamma \operatorname{ch} \gamma t\right]^2. \end{cases}$$

In Fig. 5 the transient magnitude curves described by equations (7) and (8) are given. In this case, the speed variation is changing a lot to a shock in the first moment of the process. The current is also changing, the shock being sharper and the damping more pronounced.

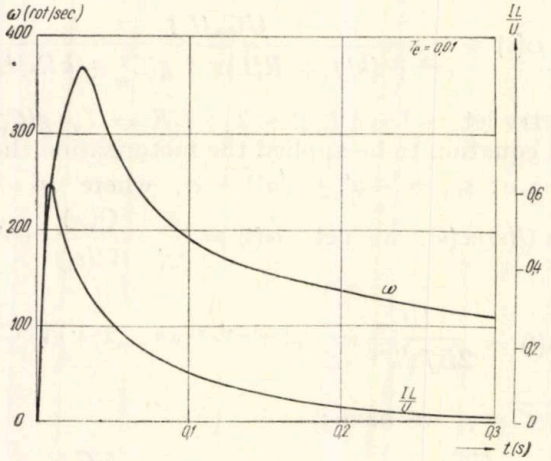


Fig. 5—The curves of transient regime for the starting period at $M = k\omega$ and $f = 0$ for the same motor with $T_m = 0.6$ s and $k = 0.07$.

3.2.3. Further, we consider the complete equation of the moments:

$$M = J\frac{d^2\theta}{dt^2} + f\frac{d\theta}{dt} + k'\theta, \quad \theta = \int d\omega + k'',$$

where: f—dry friction coefficient on the shaft, θ — shaft angulars position. Now we have determined the differential equation solutions that describes the process. Applying the Laplace transform we get:

$$M(s) = Js^2\theta(s) + fs\theta(s) + k'\theta(s) = I(s)C_m,$$

$$U = gC_m s\,\theta(s) + (R + sL)\,I(s) = \theta(s)\left[gC_m s + (R + sL)\frac{Js^2 + fs + k'}{C_m}\right],$$

from where

$$\theta(s) = \frac{UC_m}{JL} \cdot \frac{1}{s^3 + (1/T_1 + 1/T_3)s^2 + (1/T_1T_3 + 1/T_2 + C_mg)s + Rk'},$$

where $T_3 = J/f$. Then $\theta(s)$ may be written in the form:

$$\theta(s) = \frac{UC_m}{JL}\left(\frac{A_1}{s - s_1} + \frac{A_2}{s - s_2} + \frac{A_3}{s - s_3}\right),$$

where s_1, s_2, s_3 are the roots of the polynomial from the denominator. For their determination, we use the Cardan's method, Letting

$$q = k'R - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right)\left(\frac{1}{T_1T_3} + \frac{1}{T_2} + C_mg\right) + \frac{2}{27}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right),$$

$$d = \frac{1}{27}\left\{\frac{1}{T_1T_3} + \frac{1}{T_2} + C_mg - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right)^2 + \frac{1}{4}\left[k'R - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right) \times \right.\right.$$

$$\left.\left. \times \left(\frac{1}{T_1T_3} + \frac{1}{T_2} + C_mg\right)\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right)^3\right]^2\right\},$$

the roots become:

$$s_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{d}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{d}},$$

$$s_{2,3} = -\frac{1}{2}\left[\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{d}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{d}} \pm \right.$$

$$\left. \pm j\frac{\sqrt{3}}{2}\left[\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{d}} - \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{d}}\right]\right].$$

If we presume the relation to be reduced to the canonical form

$$y^3 + py + g = 0 \quad \text{and} \quad p = \frac{1}{T_1T_3} + \frac{1}{T_2} + C_mg - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right)^2 < 0,$$

then, the solution may be determined by means of trigonometry.

To fulfil this condition let us consider: $T_1 = 0.01s$, $T_2 = 0.45 \cdot 10^{-3}$ s, $T_3 = 10$ s[7]). In this case the supplementary condition is that the equation discriminant put in the canonical form to be negativ, is: $(p/3)^3 + (q/2)^2 < 0$, it gives $kR - 600 < 384$. Let us consider $kR = 550$; in this case we have:

---

[7]) In case when $T_1 = T_2 = T_3 = 1$ s, imaginary solutions are obtained; the allowable magnitude value of the considered case $C_mg = 0.5$ is obtained for $T_1 = T_2 = T_3 = 0.1$s. The used exemple is situated in the case of large variable moment in function with the inertia ($\mathcal{J} = 0.00045k' = 10f$).

$$\cos\alpha = \frac{-q}{2\sqrt{-p/3}} = 0.13 \text{ and } \alpha = 82°30';$$

$$\begin{cases} s_1 = 2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cdot \cos\frac{\alpha}{3} = 10.2, \\ s_2 = -2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{3} + \frac{\alpha}{3}\right) = -0.46, \\ s_3 = -2\sqrt{\frac{-p}{3}} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\alpha}{3}\right) = -9.7; \end{cases}$$

then it results

$$\theta(t) = \frac{UC_m}{10^3 JL}(0.12e^{10t} + 0.47e^{-0.42t} + 1.78e^{-9.7t}).$$

For the current relation we proceed in the same way:

$$I(s) = \frac{U}{JL} \cdot \frac{Js^2 + fs + k'}{s^3 + (1/T_1 + 1/T_2)s^2 + (1/T_1T_2 + 1/T_2 + C_{mg})s + k'R},$$

$$I(t) = \frac{U}{L}(0.507e^{10t} - 0.048e^{0.46t} - 3.67e^{-9.7t}).$$

In the case of the complete equation (in the admitted conditions) the loss expressions become:

$$\begin{cases} \Delta p_1 = \frac{gM_0UC_m}{10^2JL}(0.212e^{10t} + 0.47e^{-0.46t} + 1.78e^{-9.7t}), \\ \Delta p_2 = \frac{k_1U}{L}(0.507e^{10t} - 0.048e^{-0.46t} - 3.67e^{9.7t}), \\ \Delta p_3 = \frac{k_2U^2}{2}(0.25e^{10t} + 0.0023e^{-0.93t} + 13.5e^{-19.4t} - 0.049e^{9.34t} - 3.72e^{0.3t} + 0.35e^{-10.1t}). \end{cases}$$

3.2.4. Along with the modification of the power balance during the starting time, the efficiency is changing too. For a given motor, the efficiency is not constant; it is a function of speed and power, of the ratio between the constant and variable losses, and a function of the motor load. During the starting time, at the constant couple, for $L = 0$, the efficiency is given by the relation:

$$(10)\quad \eta = \frac{gM_s\frac{U}{R}(1 + t_p + T_m e^{-t_p/T_m})}{gM_s\frac{U}{R}(1 + t_p + T_m e^{-t_p/T_m}) + \frac{J\omega_0'^2}{2}(1 - a_s)^2 + (\Delta p_{1n} + \Delta p_{2n} + \Delta p_{ex})t_p},$$

where $a_s = \frac{\omega - \omega_0'}{\omega} \cdot \frac{k_2 - R}{k_2}$.

When M is proportional with the speed, we get:

(11)
$$\eta = \frac{gk\left(\frac{U}{R}\right)^2\left[1 + t_p + 2T_m e^{-t_p/T_m} - \left(\frac{T_m}{2}\right)e^{-2t_p/Tm}\right]}{gk\frac{U}{R}\left[(1+t_p)\left(1+\frac{2U}{R}\right) + \left(1 + \frac{4U}{R}T_m e^{-t_p/T_m} - T_m e^{-2t_p/T_m}\right)\right] + (\Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_{ex})t_p}.$$

Considering $L = 0$ and $M_s = \text{const.}$ but taking the real speed variation, the efficiencty can be calculated with the relation :

$$\eta = \frac{gM_s\frac{UC_m}{LJ\gamma}e^{-a't}\,\text{sh}\,\gamma t}{gM_s\frac{UC_m}{LJ\gamma}\sin\,\gamma t + \frac{k_2U^2}{L^2\gamma^2}e^{-2a't}\left[\left(\frac{k}{J} - a'\right)\text{sh}\,\gamma t + \gamma\,\text{ch}\,\gamma t\right] + \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_{ex}}.$$

3.2.5. If we do not neglect the influence of eddy currents, the voltage drop variation of the brush—collector contact, the induced current variation and the main pole leskages, for a given variable moment at the shaft, the relations during the starting time become :

$$U = (R + R_2)I + (L + L_2)\frac{dI}{dt} + gk_m(\Phi + \Phi_s)\omega + N\frac{d\Phi_s}{dt} + \Delta U,$$

$$M = I\frac{d^2\theta}{dt^2} + f\frac{d\theta}{dt} + M_s(\theta, t, l),$$

where : Φ_s — leakage flux, L_2, R_2 — eddy current circuit parameters, ΔU — voltage drop at the brushes.

The equations came up alike with these from § **3.2.3.**

4. Conclusions

1. In the case of servomotors, for the study of the transient regime, the utilization of entire equation is necessary, without neglecting the electromagnetic phenomenon.

2. The load variation influenced the transient values.

3. In this study we are done the expressions of the transient losses of the D.C. independent excitated motor. With these we can study energy balance of the transient regime.

Received the 17 VI 1969

Academy of the Socialist Republic of Romania,
Center of Technical and Physical Researches, Jassy

REFERENCES

1. Lachlan N. W., *Ordinary Nonlinear Differential Equations in Engineering and Physical Sciences*. Oxford, 1956.
2. Ermolin N. P., *Procese tranzitorii în mașinile electrice de curent continuu*. EES, Buc., 1954, (translated from Russian).
3. Boțan N. V., Bejan I., Balaban E., *Curs de acționări electromecanice și automatizări*. EDP, Buc., 1962.
4. Pelegrin M., Gille I., Decaulne P., *Elementele sistemelor de reglare automată*. Ed. Tehn., Buc., 1963, (translated from French).
5. Rüdenberg R., *Fenomene tranzitorii în sistemele electroenergetice*. Ed. Tehn., Buc., 1959, (translated from English).
6. Wegrzyn S., *Operatorenrechnung in der Elektrotechnik*. VEB Verlag Technik, 1962.

REGIMURILE TRANZITORII LA CONECTAREA UNUI SERVOMOTOR DE CURENT CONTINUU

I. Servomotor cu excitație independentă

(Rezumat)

Se analizează regimurile tranzitorii care au loc la conectarea servomotoarelor de c. c. Se ia în considerație influența fenomenelor electromagnetice tranzitorii, a modului de variație a momentului static și a excitației motorului.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Oscilogramele curenților I și i_{ex} la conectarea la gol, fără reostat de pornire, a unui motor de c. c. de 50 W, 26 V și 7 500 rot/min.

Fig. 2. — Curbele de variație ale curentului și vitezei pentru $T_c/T_m < 1/4$ și $\Phi = \text{const.}$, $M_s = 0$: $a - T_e = 0$, $b - T_e = 0{,}01$ s; curba $1 - T_m = 2$ s, curba $2 - T_m = 1$ s, curba $3 - T_m = 0{,}5$ s, curba $4 - T_m = 0{,}1$ s, curba $5 - T_m = 0{,}05$ s.

Fig. 3. — Curbele de variație ale curentului I la conectarea în sarcină pentru $M_s = \text{const.}$ în cazul unui motor de 0,50 kW, 110 V, 1 400 rot/min și $T_e = 0{,}01$ s: $a - T_m = 0{,}03$ s, $b - T_m = 0{,}075$ s, $c - T_m = 0{,}1$ s, $d - T_m = 0{,}6$ s.

Fig. 4. — Curbele de variație ale lui ω pentru $M_s = 0{,}2$ kgm.

Fig. 5. — Curbele regimului tranzitoriu pentru pornirea la $M_s = k\omega$ și $f = 0$ pentru același motor, în cazul cînd $T_m = 0{,}6$ s și $k = 0{,}07$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA III
ELECTROTEHNICĂ. ELECTRONICĂ

C. D. 621.3.015.34

CONTRIBUTION À LA DÉTERMINATION DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES INDUCTIFS ET CAPACITIFS DES BOBINES CYLINDRIQUES, SUR LES SOLLICITATIONS DE L'ISOLEMENT TRANSVERSAL DE LA BOBINE SOUMISE À L'ONDE DE CHOC DE TENSION (II)

PAR

M. VOICU

1. Introduction

Dans une Note antérieure [1] on a montré, sur la base de deux observations relatives aux aspects phénoménologiques et analytiques des deux états limites, que l'on distingue dans l'étude du processus transitoire (la répartition initiale $U_i(x)$ et la répartition quasistationnaire $U_{cs}(x)$ de la tension au long de la bobine), à l'application de la fonction unité de Heaviside aux bornes d'une bobine homogène avec une seule couche[1]), que les sollicitations de l'isolement transversal de la bobine peuvent être évaluées par une voie relativement simple, seulement à l'aide des deux états limites mentionnés. En prenant comme base le schéma équivalent de la bobine cylindrique homogène proposé par Heller, Hlavka et Veverka (fig. 1) et en adaptant d'une façon adéquate les équations des répartitions initiale et quasistationnaire de la tension au long de la bobine [1] (nombre d'expressions pour ces équations se trouvent dans la littérature [2]...[4]), on déduit sur la base de ces observations les équations des répartitions des amplitudes maxima des oscillations de tension et des potentiaux maxima le long de la bobine. Les valeurs maxima des ces répartitions comme fonctions das paramètres inductifs ($\psi = \lambda l/2$, où λ est une constante réele et positive, qui peut être déterminée expérimentalement [2] et l est la longueur axiale de la bobine) et capacitifs ($\varphi = l\sqrt{C/K}$, où C et K ont les significations indiquées dans la fig. 1), peuvent constituer la mesure des sollicitations au point de vue dynamique et statique de l'isolement transversal. Ces valeurs maxima ont été concentrés en deux familles

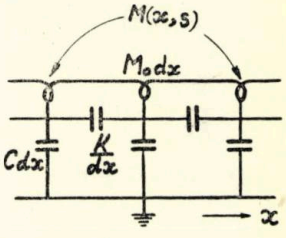


Fig. 1

[1]) Conditions aux limites :

$$x = 0, \quad u(0, t) = 1;$$
$$x = 1, \quad u(1, t) = 0.$$

de courbes à l'aide desquelles on peut déduire directement, en fonction des valeurs des paramètres φ et ψ, la valeur de l'amplitude maximum (ou du potential maximum) et le point où celle-ci est localisée.

2. Principe de la méthode

Le procédé peut être utilisé pour l'évaluation des sollicitations de l'isolement longitudinal, en déduisant dans ce but les expressions de la répartition des amplitudes maxima des gradients et de la répartition des gradients maxima au long de la bobine.

Si $u(x, t)$ est la tension dans le point x et au moment t et si $g(x, t)$ est le gradient de tension dans le même point et au même moment, entre ces deux fonctions existe la relation :

$$(1) \qquad g(x, t) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{u(x + \Delta x, t) - u(x, t)}{\Delta x} = \frac{\partial}{\partial x} [u(x, t)].$$

Compte tenu que le système considéré (la bobine homogène soumise à un choc unité) est astatique [1], cet aspect se reflète également dans les rapports :

$$\frac{u(x + \Delta x, t) - u(x, t)}{\Delta x};$$

comme l'astatisme du système se réfère à la variable temps, il résulte que la propriété du système est valable encore pour la grandeur définie par (1).

2.1. Les amplitudes maxima des oscillations des gradients se définissent en tenant compte du fait que l'erreur s'annule avec le temps, c'est-à-dire ils ont lieu à $t = 0$ et donc :

$$A_{gm}(x) = g(x, 0) - g(x, \infty) = \frac{\partial}{\partial x} [u(x, t)]\,|_{t=0} - \frac{\partial}{\partial x} [u(x, t)]|_{t=\infty} =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} [u(x, t)\,|_{t=0} - u(x, t)|_{t=\infty}] = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} [U_{cs}(x) - U_i(x)] = -\frac{\mathrm{d}A_m(x)}{\mathrm{d}x}.$$

Par conséquent

$$(2) \qquad A_{gm}(x) = -\frac{\mathrm{d}A_m(x)}{\mathrm{d}x},$$

où $A_m(x)$ est la répartition des amplitudes maxima des oscillations de tension au long de la bobine [1], ayant l'expression :

$$(3) \quad A_m(x) = 1 - x + \frac{(1-2x)\operatorname{sh}\psi - \operatorname{sh}\psi(1-2x)}{2(\psi\,\mathrm{e}^{\psi} - \operatorname{sh}\psi)} - \frac{\operatorname{sh}\varphi(1-x)}{\operatorname{sh}\varphi}, \; x \in [0, 1],$$

et conformément à la relation (2) :

$$A_{gm}(x) = \frac{e^{\psi} - \operatorname{ch}\psi(1-2x)}{e^{\psi} - \dfrac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} - \varphi\frac{\operatorname{ch}\varphi(1-x)}{\operatorname{sh}\varphi}, \quad x \in [0,1]. \tag{4}$$

À l'aide de l'équation (4) on définit les amplitudes maxima des oscillations des gradients par rapport à leur valeur moyenne (quasistationnaire) et elles représentent une mesure des sollicitations de l'isolement longitudinal au point de vue dynamique.

En annulant la dérivée de l'expression (4) on obtient :

$$\frac{dA_{gm}}{dx} = \varphi^2\frac{\operatorname{sh}\varphi(1-x)}{\operatorname{sh}\varphi} + 2\psi\frac{\operatorname{sh}\psi(1-2x)}{e^{\psi} - \dfrac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} = 0, \quad x \in [0,1]. \tag{5}$$

Si l'on introduit les notations : $a = e^{\psi}$, $b = e^{\varphi}$, $\alpha = \dfrac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}$, $\beta = \dfrac{\operatorname{sh}\varphi}{\varphi}$, il en résulte :

$$\operatorname{sh}\psi(1-2x) = \frac{1}{2}\left(a^{1-2x} - \frac{1}{a^{1-2x}}\right), \quad \operatorname{sh}\varphi(1-x) = \frac{1}{2}\left(b^{1-x} - \frac{1}{b^{1-x}}\right).$$

On fait la substitution $v = a^{1-2x}$ en obtenant $b^{1-x} = b^{\log_a\sqrt{av}} = a^{\frac{\varphi}{2\psi}}v^{\frac{\varphi}{2\psi}}$; mais $a^{\frac{\varphi}{2\psi}} = \sqrt{b}$ et donc $b^{1-x} = \sqrt{b}\, v^k$, où :

$$k = \frac{\varphi}{2\psi} = \frac{1}{\lambda}\sqrt{\frac{C}{K}}. \tag{6}$$

L'équation (5) devient :

$$k(a-\alpha)\left(\sqrt{b}\, v^k - \frac{1}{\sqrt{b}v^k}\right) + \beta\left(v - \frac{1}{v}\right) = 0, \tag{7}$$

ou k est un nombre réel et positif, (v. (6)).

On ne peut pas résoudre l'équation (7) d'une manière satisfaisante qu'avec l'aide d'un calculateur numérique.

Comme on a remarqué encore dans [1], pour les constructions usuelles des bobines, φ et ψ ont des valeurs situées entre certaines limites à savoir $\varphi \in [2, 12]$ et $\psi \in [1, 6]$.

Si l'on utilise un procédé graphico-numérique [1] on trouve que pour les valeurs mentionnés de φ, ψ l'équation (5) s'annule pour $x_1 \in [0{,}56,\ 0{,}796]$ (fig. 2).

En procédant tout comme dans [1], on peut écrire les relations (4) et (5) pour $x = x_1$ sous la forme :

$$A_{gm}(\varphi, \psi, x_1) = \frac{e^{\psi} - \operatorname{ch}\psi(1-2x_1)}{e^{\psi} - \dfrac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} - \varphi\frac{\operatorname{ch}\varphi(1-x_1)}{\operatorname{sh}\varphi}, \tag{8}$$

$$p(\varphi, \psi, x_1) = 2\psi \frac{\operatorname{sh}\psi(1-2x_1)}{e^{\psi} - \frac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} + \varphi^2 \frac{\operatorname{sh}\varphi(1-x_1)}{\operatorname{sh}\varphi} = 0. \tag{9}$$

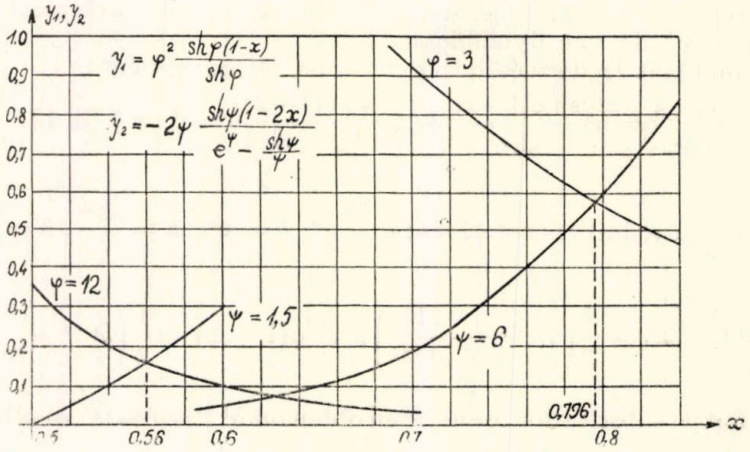


Fig. 2

Si l'on écrit la relation (9) sous la forme:

$$\varphi = p_1(\psi, x_1), \tag{10}$$

concrétisée dans le tableau 1, et en la substituant dans la relation (8), on trouve:

$$A_{gm}[p_1(\psi, x_1), \psi, x_1] = \frac{e^{\psi} - \operatorname{ch}\psi(1-2x_1)}{e^{\psi} - \frac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} - p_1(\psi, x_1) \frac{\operatorname{ch} p_1(\psi, x_1)(1-x_1)}{\operatorname{sh} p_1(\psi, x_1)}, \tag{11}$$

c'est-à-dire une fonction de ψ et x, qu'on peut facilement représenter graphiquement point par point (fig. 3), d'une telle manière que pour tout couple de valeurs φ, ψ on peut déterminer le point $x = x_1$, dans lequel l'amplitude maximum des oscillations des gradients est localisée, et encore la valeur de cette amplitude.

Mais on remarque que en dehors des ces valeurs maxima situées dans les points $x > 0{,}5$, il existe encore une limite inférieure (en valeur absolue — un maximum) située dans le point $x = 0$, qui ne satisfait pas l'équation (5). Pour $x = 0$ l'équation (4) devient:

Tableau 1

ψ	$\varphi = p_1(\psi, x_1)$															
	$x_1 = 0{,}56$	$x_1 = 0{,}58$	$x_1 = 0{,}60$	$x_1 = 0{,}62$	$x_1 = 0{,}64$	$x_1 = 0{,}66$	$x_1 = 0{,}68$	$x_1 = 0{,}70$	$x_1 = 0{,}72$		$x_1 = 0{,}74$		$x_1 = 0{,}76$		$x_1 = 0{,}78$	
1	—	10,9	9,9	8,9	8	7,34	6,63	5,97	—	5,26	2,18	4,5	2,75	3,45	—	—
1,5	11,92	10,6	9,55	8,53	7,73	6,93	6,2	5,47	2,1	4,68	2,73	3,62	—	—	—	—
2	12	10,88	9,6	8,55	7,73	6,92	6,18	5,4	2,16	4,55	3,05	3,05	—	—	—	—
2,5	—	11,28	9,85	8,8	7,95	7,13	6,35	5,6	2,07	4,75	2,75	3,6	—	—	—	—
3	—	11,85	10,23	9,2	8,33	7,5	6,7	5,93	—	5,08	2,47	4,08	—	—	—	—
3,5	—	—	10,7	9,7	8,77	7,9	7,13	6,39	—	5,5	2,14	4,56	—	—	—	—
4	—	—	11,2	10,2	9,28	8,35	7,57	6,8	—	5,96	—	5,08	2,45	3,97	—	—
4,5	—	—	11,85	10,8	9,8	8,87	8,05	7,25	—	6,4	—	5,48	2,12	4,55	—	—
5	—	—	—	11,4	10,35	9,42	8,52	7,7	—	6,83	—	6	—	5,05	2,59	3,75
5,5	—	—	—	11,95	10,95	9,95	9,03	8,25	—	7,27	—	6,45	—	5,5	2,18	4,38
6	—	—	—	—	11,5	10,45	9,50	8,54	—	7,65	—	6,75	—	5,85	—	4,78

$$A_{gm_0} = \frac{\operatorname{sh}\psi}{e^{\psi} - \frac{\operatorname{sh}\psi}{\psi}} - \varphi \operatorname{cth}\varphi, \tag{12}$$

représentée dans la fig. 4.

2.2. La répartition des gradients maxima s'obtient comme enveloppe des oscillations des gradients. Ainsi, en tenant compte encore de la relation (2), on a :

$$G_m(x) = g(x, \infty) + A_{gm}(x) = g(x, \infty) + g(x, 0) - g(x, \infty) = g(x, 0) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}[u(x,t)]|_{t=0} = \frac{\partial}{\partial x}[u(x,t)|_{t=0}] = \frac{dU_i(x)}{dx},$$

c'est-à-dire :

$$G_m(x) = \frac{dU_i(x)}{dx}, \tag{13}$$

où $G_m(x)$ est la répartition des gradients maxima le long de l'enroulement. $U_i(x)$ a l'expression :

$$U_i(x) = \frac{\operatorname{sh}\varphi(1-x)}{\operatorname{sh}\varphi}, \quad x \in [0, 1], \tag{14}$$

et par conséquent

$$G_m(x) = -\varphi \frac{\operatorname{ch}\varphi(1-x)}{\operatorname{sh}\varphi}, \quad x \in [0, 1]. \tag{15}$$

La limite inférieure de cette fonction est obtenue pour $x = 0$; en valeur absolue le maximum absolu de la répartition des gradients est :

$$G_{m0} = |G_m(0)| = \varphi \operatorname{cth}\varphi ; \tag{16}$$

pour $\varphi > 3$ on peut utiliser la relation approximative :

$$G_{m0} = \varphi, \tag{17}$$

d'ou il en résulte que les gradients maxima sont localisés à l'entrée de la bobine et ils sont proportionnaux avec la valeur du paramètre capacitif $\varphi = l\sqrt{C/K}$.

3. Conclusions

En examinant les courbes représentées dans les fig. 3 et 4 on observe que les deux paramètres, φ et ψ, exercent des influences évidemment inégales sur les valeurs des amplitudes des oscillations des gradients. À savoir, si dans la fig. 3 on trace une horizontale pour $\varphi = \text{const.}$ (par ex. $\varphi = 8$) et on lève des verticales pour chaque point d'intersection de cette horizontale et les courbes $\varphi = p_1(\psi, x_1)$ jusqu'elles rencontrent les courbes $A_{gm}(\varphi, \psi, x_1)$, à une même valeur pour x_1, et on unit les points obtenus, il en résulte une nouvelle courbe de dépendence (pour $\varphi =$

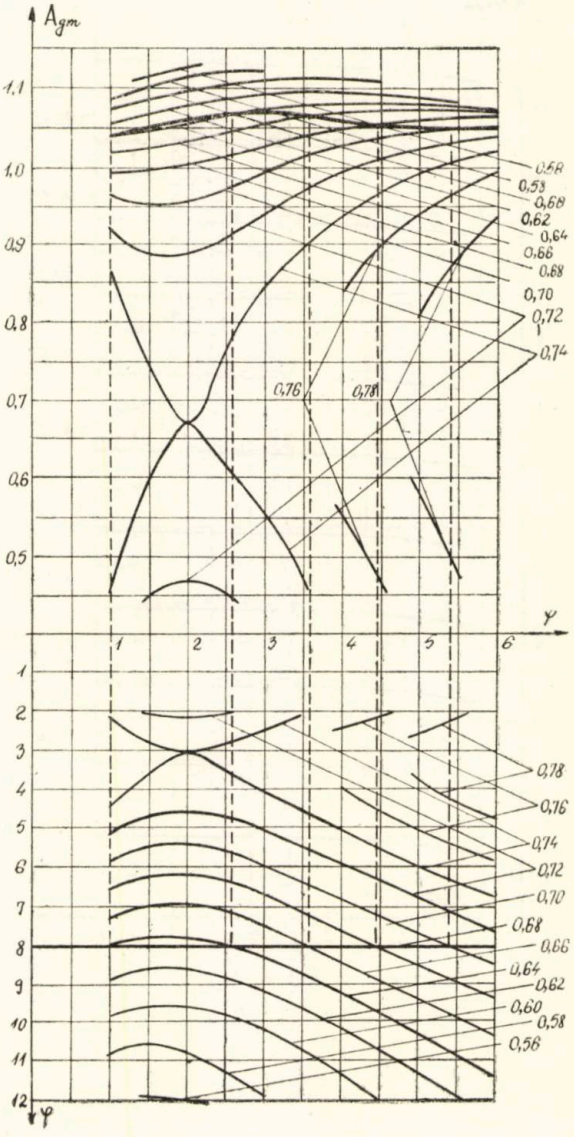

A_{gm}
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,58
0,59
0,60
0,62
0,64
0,66
0,68
0,70
0,72
0,74
0,76
0,78
1
2
3
4
5
6
Y
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
φ
0,78
0,76
0,74
0,72
0,70
0,68
0,66
0,64
0,62
0,60
0,58
0,56

Fig. 3

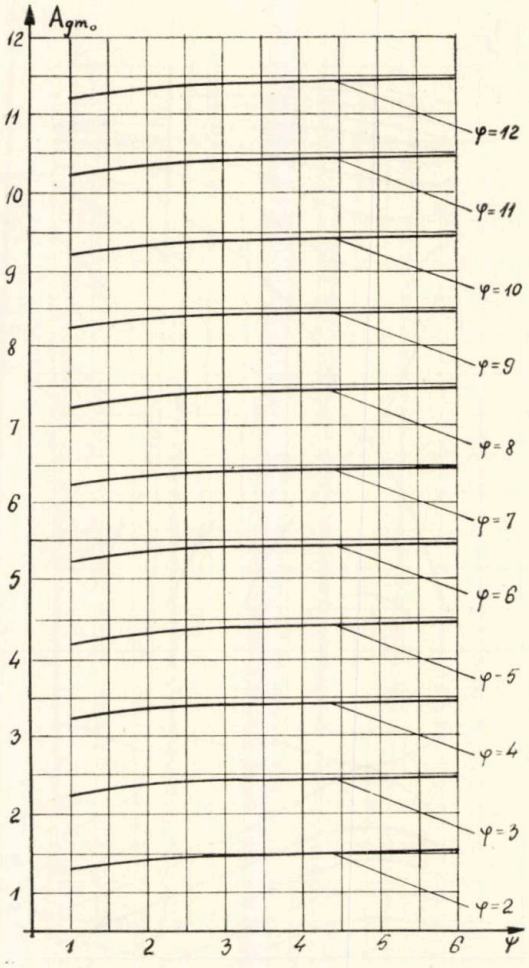

A_{gm_0}
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
6
ψ
$\varphi=12$
$\varphi=11$
$\varphi=10$
$\varphi=9$
$\varphi=8$
$\varphi=7$
$\varphi=6$
$\varphi=5$
$\varphi=4$
$\varphi=3$
$\varphi=2$

Fig. 4

= const.), des amplitudes maxima des gradients, fonction du paramètre ψ. On observe que ce dernier influence moins que le paramètre φ les valeurs des amplitudes maxima des gradients. Cet aspect est plus évident encore pour les courbes des maximums absolus des amplitudes des gradients (fig. 4). Des mesures radicales imposées au paramètre ψ ($\psi \to 0$, $\psi \to \infty$) ne modifient pas essentiellement l'aspect des phénomènes.

En passant à la limite dans la relation (4), d'abord pour $\psi \to 0$, puis pour $\psi \to \infty$, on obtient :

$$\lim_{\psi \to 0} A_{gm}(x) = 1 - \varphi \frac{\operatorname{ch}(1-x)}{\operatorname{sh} \varphi}, \qquad \lim_{\psi \to \infty} A_{gm}(x) = 1 - \varphi \frac{\operatorname{ch} \varphi(1-x)}{\operatorname{sh} \varphi}.$$

Donc :

$$A'_{gm}(x) = 1 - \varphi \frac{\operatorname{ch} \varphi(1-x)}{\operatorname{sh} \varphi}, \qquad x \in [0, 1]. \tag{18}$$

Le paramètre φ joue un rôle essentiel dans la fixation des valeurs des amplitudes maxima des gradients et des gradients maxima. En passant à la limite pour $\varphi \to 0$, dans la relation (4), on obtient

$$A''_g(x) = \lim_{\varphi \to 0} A_{gm}(x) = \frac{e^{\psi} - \operatorname{ch} \psi(1-2x)}{e^{\psi} - \dfrac{\operatorname{sh} \psi}{\psi}} - 1, \quad x \in [0, 1].$$

On observe que la répartition des gradients maxima ne dépend pas que du paramètre φ (v. la relation (16)).

Au point de vue pratique on observe que les maximums des gradients ont lieu dans le point $x = 0$, c'est-à-dire à l'entrée de la bobine (v. (12) et (16)). En imposant des mesures radicales au paramètre φ et en passant à la limite pour $\varphi \to 0$, dans la relation (16), on obtient :

$$G'_{m0} = \lim_{\varphi \to 0} G_{m0} = 1. \tag{20}$$

Il en résulte qu'il est une impossibilité pratique d'obtenir pour n'importe quelle valeur de φ, $G_m = 0$. En ce qui concerne les moyens d'optimisation de l'utilisation de l'isolement longitudinal, ceux-ci restent ceux indiqués dans [1], avec la même remarque que seulement en actionnant simultanément sur le rapport C/K, la constante λ et la longueur axiale l, on peut obtenir des résultats satisfaisants. En passant à la limite pour $\psi \to 0$ ou $\psi \to \infty$ et $\varphi \to 0$ dans la relation (4) on obtient :

$$\lim_{\substack{\psi \to 0 \\ \text{ou} \\ \psi \to \infty \\ \varphi \to 0}} A_{gm}(x) = 0 ; \tag{21}$$

dans les mêmes conditions $G_{m0} \geqslant 1$.

Reçue le 18 I 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire d'Électrotechnique

BIBLIOGRAPHIE

1. Voicu M., *Contribution à la détermination de l'influence des paramètres inductifs et capacitifs des bobines cylindriques, sur les sollicitations de l'isolement transversal de la bobine soumise à l'onde de choc de tension.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1–2*, pp. 417–428.
2. Heller B., Veverka A., *Les phénomènes de choc dans les machines électriques.* Dunod, Paris, 1963, pp. 31–65.
3. Gavrilaş N., Wohlmuth F., *Kvazistacionárni rozlozeni napéti podél vinuti transformátoru pri napetovem razu.* Elektrotechnicky Obzor, 1962, **51**, 7, pp. 339–341.
4. Карасев В. А., *Теоря электромагнитных процессов в обмотках.* ГЕИ, М.-Л, 1946.
5. Boll M., *Tables numériques universelles.* Dunod, Paris 1947.

CONTRIBUŢIE LA DETERMINAREA INFLUENŢEI PARAMETRILOR INDUCTIVI ŞI CAPACITIVI AI BOBINELOR CILINDRICE, ASUPRA SOLICITORILOR IZOLAŢIEI TRANSVERSALE A BOBINEI SUPUSE LA UNDA DE IMPULS DE TENSIUNE (II)

(Rezumat)

Se deduce dependenţa solicitărilor izolaţiei longitudinale de parametrii $\varphi = l\sqrt{C/K}$ şi $\psi = \lambda l/2$, ai bobinelor cilindrice într-un strat (nulul pus la pământ), folosindu-se metoda de calcul expusă în [1].

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECŢIA IV

MECANICĂ TEHNICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ IV

ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION IV

MECHANICAL ENGINEERING

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 517.51; 512.8

CALCOLO TRAMITE CALCOLATRICI ELETTRONICHE DEI MODELLI MATEMATICI DELLA SCIENZA E DELLA TECNICA VIA IL METODO MATRICIALE-ARMONICO (I)

DI

D. MANGERON, M.N. OĞUZTÖRELI, A. I. JASIULIONIS e F.M. ARSCOTT

1. In alcuni dei nostri lavori anteriori abbiamo elaborato nuovi metodi matriciali di vasta portata nello studio dei meccanismi e delle macchine, utilizzati conseguentemente dai vari studiosi sparsi nel mondo intero [1] ... [6]. La vieppiù sviluppata applicazione nell'ingegneria di ogni genere dei sviluppi in serie Fourier, concretizzati recentemente, tra l'altro, nello studio dei meccanismi piani tramite l'analisi armonica complessa, in una serie di lavori di notevole interesse dovuti a R. Bogdan, Chr. Pelecudi ed ai loro collaboratori del Centro di Meccanica dei Solidi dell'Accademia della Repubblica Socialista di Romania [7] ... ... [10], ha indotto gli autori ad una esposizione sistematica in questa ed in alcune loro Note susseguenti del calcolo tramite calcolatrici elettroniche dei modelli matematici della scienza e della tecnica via il *metodo matriciale-tensoriale-armonico.*

In ciò che segue si espone un algoritmo pertinente alle operazioni di moltiplicazione, di divisione e di derivazione spettante al detto metodo ed i risultati conseguiti si applicano alla determinazione delle soluzioni di alcuni modelli matematici di una serie dei fenomeni assai frequenti della fisica e della tecnica odierne.

2. *Trascrizione matriciale delle serie trigonometriche.* Sia F lo spazio funzionale di tutte le funzioni sviluppabili in serie Fourier e sia $f(x) \in F$ un punto di esso spazio. Indicando con

$$(1) \qquad ||A|| = ||\ldots, a_n, \ldots, a_2, a_1, \frac{a_0}{2}, b_1, b_2, \ldots, b_n, \ldots||,$$

$$(2) \qquad \{T\} = \{\ldots, \cos nx, \ldots, \cos x, 1, \sin x, \ldots, \sin nx, \ldots\},$$

rispettivamente, le matrici infinite con due entrate, la prima avente una sola *riga* e la seconda una sola *colonna,* si può scrivere

$$(3) \qquad f(x) = ||A||\{T\}.$$

E chiaro che la (3) può essere trascritta sotto la forma di un altro prodotto matriciale facendone l'uso della trasposta del secondo membro della (3).

3. *Moltiplicazione e divisione delle serie trigonometriche.* Tenendo presenti le espressioni delle matrici $[\mathrm{Cs}m]$ e $[\mathrm{Sn}m]$ che trovansi nella nostra Nota [1], si ha

$$||A||\,\{T\}\cos mx = ||A||\,[\mathrm{Cs}m]\,\{T\}, \tag{4}$$

$$||A||\,\{T\}\sin mx = ||A||\,[\mathrm{Sn}m]\,\{T\} \tag{5}$$

e, conseguentemente, essendovi

$$||B|| = ||\ldots, \alpha_n, \ldots, \alpha_2, \alpha_1, \frac{\alpha_0}{2}, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \ldots|| \tag{6}$$

la matrice dei coefficienti di $\varphi(x) \in F$ e $||S||$ quella del prodotto $f(x)\varphi(x)$,

$$||S|| = ||\widetilde{A}||\,[P(B)] = ||\widetilde{B}||\,[P(A)] = ||A||\,[\widetilde{P}(B)] = ||B||\,[\widetilde{P}(A)], \tag{7}$$

ove $||\widetilde{A}||$ e $||\widetilde{B}||$ sono dati tramite le matrici ad una sola riga

$$\begin{cases} ||\widetilde{A}|| = ||\ldots, a_n, \ldots, a_2, a_1, a_0, b_1, b_2, \ldots, b_n, \ldots||, \\ ||\widetilde{B}|| = ||\ldots, \alpha_n, \ldots, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_0, \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \ldots||, \end{cases} \tag{8}$$

mentre $[P(B)]$ è la seguente matrice simmetrica infinita con quattro entrate

$$[P(B)] =$$

$$= \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \ldots\ \alpha_1+\alpha_7 & \alpha_0+\alpha_6 & \alpha_1+\alpha_5 & \alpha_2+\alpha_4 & \alpha_3 & \beta_4-\beta_2 & \beta_5-\beta_1 & \beta_6 & \beta_7+\beta_1\ \ldots \\ \ldots\ \alpha_2+\alpha_6 & \alpha_1+\alpha_5 & \alpha_0+\alpha_4 & \alpha_1+\alpha_3 & \alpha_2 & \beta_3-\beta_1 & \beta_4 & \beta_5+\beta_1 & \beta_6+\beta_2\ \ldots \\ \ldots\ \alpha_3+\alpha_5 & \alpha_2+\alpha_4 & \alpha_1+\alpha_3 & \alpha_0+\alpha_2 & \alpha_1 & \beta_2 & \beta_3+\beta_1 & \beta_4+\beta_2 & \beta_5+\beta_3\ \ldots \\ \ldots\ \alpha_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_1 & \frac{1}{2}\alpha_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4\ \ldots \\ \ldots\ \beta_5-\beta_3 & \beta_4-\beta_2 & \beta_3-\beta_1 & \beta_2 & \beta_1 & \alpha_0-\alpha_2 & \alpha_1-\alpha_3 & \alpha_2-\alpha_4 & \alpha_3-\alpha_5\ \ldots \\ \ldots\ \beta_6-\beta_2 & \beta_5-\beta_1 & \beta_4 & \beta_3+\beta_1 & \beta_2 & \alpha_1-\alpha_3 & \alpha_0-\alpha_4 & \alpha_1-\alpha_5 & \alpha_2-\alpha_6\ \ldots \\ \ldots\ \beta_7-\beta_1 & \beta_6 & \beta_5+\beta_1 & \beta_4+\beta_2 & \beta_3 & \alpha_2-\alpha_4 & \alpha_1-\alpha_5 & \alpha_0-\alpha_6 & \alpha_1-\alpha_7\ \ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \tag{9}$$

la matrice $[P(A)]$ possiede una struttura analoga e $[\widetilde{P}(A)]$, $[\widetilde{P}(B)]$ si ottengono da queste raddoppiandone gli elementi delle *righe centrali* di esse. Beninteso, si suppongono soddisfatte le condizioni della validità del prodotto (7).

Se si suppongono dati i vettori $||S||$ del dividente e $||D||$ del divisore di due serie trigonometriche, il vettore $||B||$ dei coefficienti del quoziente di esse serie si ottiene tramite l'eguaglianza matriciale

$$||B|| = ||S||\,[\widetilde{P}(D)]^{-1}. \tag{10}$$

Le condizioni di validità dell'algoritmo (10) constano nell'assoluta integrabilità del dividente e nella continuità e positività del divisore.

4. *Derivazione delle serie trigonometriche.* Il *vettore* $D||A||$ dei coefficienti della derivata della serie trigonometrica $||A||\{T\}$ si ottiene tramite la trasformazione liniare

$$D||A|| = ||A||[D], \tag{11}$$

ove $[D]$ è la seguente matrice infinita con quattro entrate

$$[D] = \begin{bmatrix} & & & & & \cdots \\ 0 & & & & -2 & \\ & & & -1 & & \\ & & 0 & & & \\ & 1 & & & & \\ 2 & & & & & 0 \\ \cdots & & & & & \end{bmatrix}, \tag{11}$$

mentre il vettore dei coefficienti della derivata d'ordine m, $D^m||A||$ è dato tramite l'eguaglianza

$$\frac{d^m}{dx^m}(||A||\{T\}) = D^m||A||\{T\}. \tag{12}$$

In modo analogo si ottengono le matrici concernenti l'integrazione delle serie trigonometriche.

5. *Soluzioni dei modelli matematici della fisica e della tecnica traducentisi nelle equazioni differenziali lineari d'ordine k con coefficienti periodici.* Svariatissimi e notevoli applicazioni della fisica e della tecnica conducono, com'è noto, ai modelli matematici traducentisi nelle equazioni differenziali lineari d'ordine k con coefficienti periodici. Basta mentovare costi l'equazione ellipsoidale delle onde [11], [12], d'importanza pratica e teorica. Siano

$$A_i(x) = ||A_i||\{T\} \quad (i = 1, 2, \ldots, k), \quad B(x) = ||B||\{T\} \tag{13}$$

i vettori dei coefficienti periodici $A_i(x)$ $(i = 1, 2, \ldots, k)$ e del secondo membro $B(x)$ dell'equazione

$$y^{(k)} + A_1(x)\,y^{(k-1)} + \ldots + A_k(x)\,y = B(x) \tag{14}$$

e sia

$$y^* = ||Y^*||\{T\} \in C^k \tag{15}$$

la soluzione ricercata, essendovi

$$y^{*(i)} = ||Y^*||\{D\}^i\{T\} \quad (i = 1, 2, \ldots, k), \tag{16}$$

le sue derivate. Applicando i procedimenti di qui sopra, si ottiene

$$||Y^*||\,[R] = ||B||, \tag{17}$$

ove si è posto

$$[R] = [D]^k + [D]^{k-1}\,[\widetilde{P}\,(A_1)] + \ldots + [\widetilde{P}\,(A_k)]$$

e dunque, nell'ipotesi della non singolarità della matrice $[R]$,

$$||Y^*|| = ||B||\,[R]^{-1}. \tag{18}$$

In alcune nostre Note successive daremo pratiche applicazioni e risultati dei calcoli eseguitesi tramite calcolatrici elettroniche.

Ricevuto il 15 II 1970

Instituto Politecnico, Jassy,
(ed ora Universita di Alberta);
Universita di Alberta, Edmonton, Canada;
Accademia di scienze della R.S.S. Lituania, URSS
e
Universita di Surrey, Guildford, Engliterra

BIBLIOGRAFIA

1. Mangeron D., Jasiulionis A.I., *New Matrix Method for Studying Mechanisms and Machines* (I). Romanian J. Appl. Mech., 1964, **9**, *4*, pp. 869—881.
2. Ясюленис А. И., *Матричныи-гармоническии метод при исследований колебании* (I). Труды вуз-ов литовскои ССР, Виботехника, 1967, *2*, стр. 67—80.
3. Mangeron D., *Neue graphisch-analytische Methoden zum Studium der Nichtlinearen Schwingungen*. Abh. d. Deutschen Akad. Wiss., Klasse für Math., Phys. u. Techn., **1**, S. 76—90.
4. Birkhoff G., *Piecewise Bicubic Interpolation and Approximation in Polygons*. Nel vol. ,,Approximations with Special Emphasis on Spline Functions'', Academic Press, 1969.
5. Chang Tsy Siang, *Matrix Methods and Applications*. Thesis, Aviation Institute, Pekin, 1967.
6. Лебедев П. А., *Новые методы анализа и синтеза плоских и пространственных механизмов машин текстильнои и легкои промышленности*. Автореф. докторскои диссертации, Лен. ин-т ТЛП им. С.М. Кирова, Ленинград, 1967, 26 стр.
7. Bogdan R., *Metoda de analiză complexă în studiul mecanismelor plane*. Teză de doctorat, Inst. polit. București, 1964.
8. Pelecudi Chr., *Metoda acceleraţiilor compuse în studiul mecanismelor*. Teză de doctorat, Inst. polit. București, 1967.
9. Voinea R., Atanasiu M., *Metode analitice în studiul mecanismelor*. Ed. tehn., Buc., 1968.
10. Mangeron D., Bogdan R., *Studii, cercetări şi perspective de dezvoltare a mecanismelor în Republica Socialistă România*. Conf. jubiliară a Inst. de Mec. apl., București, 1969.

11. Arscott F. M. Reid G.D.L., *Some Linear Transformations of Lamé Functions and Ellipsoidal Wave Functions.* Bul. Inst. polit. Iași (in stampa).
12. Oğuztöreli M.N., *Sur une équation différentielle du second ordre à coefficient théta-fuchsien.* Publ. of Atatürk University, Researches Series, Math., *3*, Erzurum, 1960, 44 p.

CALCULUL CU AJUTORUL MAȘINILOR ELECTRONICE DIGILATE AL SOLUȚIILOR MODELELOR MATEMATICE DIN FIZICĂ ȘI TEHNICĂ

(Rezumat)

Autorii, luînd ca punct de plecare un șir de lucrări proprii, expun un algoritm referitor la operațiile de înmulțire, împărțire și derivare din cadrul *metodei* elaborate *matriciale-armonice* și dau o primă aplicație la determinarea unor soluții ale ecuațiilor diferențiale liniare cu coeficienți periodici ce cuprind, în particular, pe acelea ale undelor elipsoidale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D.Ç. 621—50

FREQUENCY RESPONSE OF FIRST ORDER SYSTEMS TO AMPLITUDE MODULATED INPUTS

I. SIMPLE HARMONIC MODULATED INPUT

BY

ALFRED BRAIER

1. Introduction

The frequency response of linear and even some non-linear systems is widely used in feedback control [1]...[4]. But it refers only to purely harmonic inputs.

The symbolic representation of some classes of important functions by the elements of algebras on the real field and the concept of transferance, introduced and studyied by the author [5]...[9], allow to extend the frequency response to nonharmonic inputs. The only restriction, these inputs to be described by functions which satisfy linear differential equations with constant coefficients. This category includes a great number of signals (periodic, pseudoperiodic or aperiodic), among them amplitude modulated.

Amplitude modulated signals are at present frequently encountered in alternating current feedback systems. It lacks a specific and general method for a rigorous study of inputs of this kind [1], [4].

In this paper we begin a study of the frequency response of first order systems, to some important amplitude modulated inputs. The transfer function of a first order system may be written as [2]

$$W(s) = \frac{1}{Ts + 1}, \tag{1}$$

where T is a time constant and s—the complex variable occuring in Laplace transform.

We will establish new frequency response curves for the steady-state response of system (1) to inputs

$$x(t) = Xe^{\delta t}\sin(pt + \psi)\sin(\omega t + \varphi), \tag{2}$$

where $A(t) = Xe^{\delta t}\sin(pt + \psi)$ represents the amplitude modulation (X, δ, p, ω, ψ and φ as constant quantities and $p < \omega$).

Signal (2) will be called oscillation with *simple harmonic amplitude modulation.*

2. Symbolic Representation of Simple Harmonic Amplitude Modulated Oscillations

2.1. By utilizing the results from [5]...[7], [9], we outline that the function

$$x(t) = [X\sin(pt + \psi)\sin(\omega t + \varphi) + Y\cos(pt + \psi)\cos(\omega t + \varphi)]\,e^{\delta t} \tag{3}$$

can be symbolically represented by the element

$$\hat{w} = a_1 + a_2\mathrm{i} + a_3\mathrm{j} + a_4\mathrm{ij} \tag{4}$$

of an algebra (hypercomplex number), with the derivation operator and multiplication table

$$\hat{d} = \delta + p\mathrm{i} + \omega\mathrm{j}, \qquad \mathrm{i}^2 = \mathrm{j}^2 = -1, \quad (\mathrm{ij})^2 = (\mathrm{ji})^2 = 1. \tag{5}$$

That means that to the derivation with respect to t of function (3) ($\mathrm{d}f/\mathrm{d}t$) corresponds the element $\hat{d}\hat{w}$, obtained by multiplying (5_1) with (4), according to the rules (5_2). The algebra is commutative and associative.

The hypercomplex number (4) was called [5] $\mathcal{P}$-polynion. Its components $a_1, \ldots a_4$ are given by

$$\begin{cases} a_1 = X\cos\psi\cos\varphi + Y\sin\psi\sin\varphi, & a_2 = X\sin\psi\cos\varphi - Y\cos\psi\sin\varphi, \\ a_3 = X\cos\psi\sin\varphi - Y\sin\psi\cos\varphi, & a_4 = X\sin\psi\sin\varphi + Y\cos\psi\cos\varphi. \end{cases} \tag{6}$$

Also, the amplitudes and phase angles of oscillation (3) are expressed by

$$\begin{cases} X,\ Y = \dfrac{1}{2}\nu\left|\sqrt{(a_1 + a_4)^2 + (a_2 - a_3)^2} \pm \sqrt{(a_1 - a_4)^2 + (a_2 + a_3)^2}\right|, \\ \nu_X = 1, \qquad \nu_Y = \operatorname{sign}(a_1a_4 - a_2a_3), \\ \operatorname{tg}\psi = \dfrac{a_4X - a_1Y}{a_3X + a_2Y}\left(= \dfrac{a_2X + a_3Y}{a_1X - a_4Y}\right), \\ \operatorname{tg}\varphi = \dfrac{a_3X + a_2Y}{a_1X - a_4Y}\left(= \dfrac{a_4X - a_1Y}{a_2X + a_3Y}\right), \end{cases} \tag{7}$$

which result from (6).

Obviously, the modulated oscillation (2) is represented by the particular $\mathcal{P}$-polynion (4) with

$$a_1 a_4 - a_2 a_3 = 0, \tag{8}$$

called special polynion. Relations (7) become now

$$X = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2}, \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{a_4}{a_3}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{a_3}{a_1}. \tag{9}$$

The $\mathcal{P}$-polynion characterized by $X = \pm Y$, i.e. by

$$a_1 + a_4 = 0, \quad a_2 - a_3 = 0 \quad \text{or} \quad a_1 - a_4 = 0, \quad a_2 + a_3 = 0 \tag{10}$$

are divisors of zero in the respective algebra and represent ,,degenerated'' functions. With $a_1 = a$, $a_2 = b$, they are

$$x(t) = X e^{\delta t} \sin[(p \mp \omega t + \varphi], \quad X = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \sin\varphi = \pm\frac{a}{X}, \quad \cos\varphi = \mp\frac{b}{X}. \tag{11}$$

2.2. In order to obtain the exponential form [7] of the $\mathcal{P}$-polynion, let introduce (6) in (4). It results

$$\hat{w} = (X + Y\mathrm{ij})e^{\mathrm{i}\psi} e^{\mathrm{j}\varphi}, \tag{12}$$

where the exponentials have the usual meaning (for instance $e^{\mathrm{i}\psi} = \cos\psi + \mathrm{i}\sin\psi$). In (12) are present the quantities which characterise the modulated oscillation (3). The ,,bireal'' number $X + Y\mathrm{ij}$ plays the rôle of a modul for (4), while ψ and φ are its arguments.

The inverse of an element (4) which is not divisor of zero, can be obtained by using (12):

$$\frac{1}{\hat{w}} = \frac{1}{X^2 - Y^2}(X - Y\mathrm{ij})e^{-\mathrm{i}\psi} e^{-\mathrm{j}\varphi}. \tag{13}$$

With help of (12), the multiplication of two polynions becomes

$$\begin{aligned} \hat{w}_1\hat{w}_2 &= (X_1 + Y_1\mathrm{ij})e^{\mathrm{i}\psi_1} e^{\mathrm{j}\varphi_1}(X_2 + Y_2\mathrm{ij})e^{\mathrm{i}\psi_2} e^{\mathrm{j}\varphi_2} = \\ &= [(X_1X_2 + Y_1Y_2) + (X_1Y_2 + X_2Y_1)\mathrm{ij}]\, e^{\mathrm{i}(\psi_1+\psi_2)} e^{\mathrm{j}(\varphi_1+\varphi_2)}. \end{aligned} \tag{14}$$

We conclude that only the product (respective division) of two special polynions ($Y_1 = Y_2 = 0$) is also a special one. If $X_1Y_2 + X_2Y_1 = 0$ the product of two arbitrary polynions is still a special one and also when $X_1Y_2 + X_2Y_1 = 0$, while $\mathrm{i} = e^{\mathrm{i}\pi/2}$ and $\mathrm{j} = e^{\mathrm{j}\pi/2}$.

2.3. Let now return to (3) and denote

$$X\sin(pt + \psi) = A(t)\cos\Theta(t), \qquad Y\cos(pt + \psi) = A(t)\sin\Theta(t). \tag{15}$$

It results that

$$x(t) = A(t)\sin[\omega t + \varphi + \Theta(t)], \tag{16}$$

i.e. the motion (3) has the character of an amplitude and phase modulated oscillation, with

$$A(t) = \sqrt{X^2\sin^2(pt+\psi) + Y^2\cos^2(pt+\psi)}, \qquad \operatorname{tg}\Theta(t) = \frac{Y}{X}\operatorname{ctg}(pt+\psi). \tag{17}$$

Therefore, with the derivation operator (5_1), the $\mathcal{P}$-polynion (4), (5_2) represents symbolically the amplitude and phase modulated oscillation (3) (or (16), (17)); the special polynion (8) corresponds to an oscillation only amplitude modulated (2), while the divisors of zero (10) represent the motion (11).

3. Steady-state Response of First Order Systems to a Simple Harmonic Modulated Input

3.1. Let $\hat{X}_{(i)}$ be the $\mathcal{P}$-polynion (4) which represents symbolically the modulated input (2) (or (3)) applied with vanishing initial conditions to a linear system with constant parameters. Let $\hat{X}_{(o)}$ be the $\mathcal{P}$-polynion attached to the corresponding steady-state output. Then (see [8])

$$\hat{X}_{(o)} = \hat{W}(\hat{d})\,\hat{X}_{(i)}. \tag{18}$$

Element $\hat{W}(\hat{d})$ is the transferance [8] of the respective system. It results by replacing in the transfer function the usual variable by the element of algebra playing the rôle of derivation operator.

For a first order system (1), the transferance is $\hat{W}(\hat{d}) = 1/(T\hat{d}+1)$. With the derivation operator (5_1) corresponding to a simple harmonic amplitude modulated oscillation, it becomes

$$\hat{W} = \frac{1}{(1+T\delta)+Tp\mathrm{i}+T\omega\mathrm{j}}\left(=\frac{1}{\hat{K}}\right). \tag{19}$$

Taking into account the components of $\hat{K}$, namely

$$k_1 = 1+T\delta, \qquad k_2 = Tp, \qquad k_3 = T\omega, \qquad k_4 = 0, \tag{20}$$

it results that the transferance denominator $\hat{K} = (K_1 + K_2\mathrm{ij})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\Psi}\mathrm{e}^{\mathrm{j}\Phi}$ and $\hat{W} = 1/\hat{K}$ itself cannot be a special element ($k_1k_4 - k_2k_3 = -T^2p\omega < 0$); $\hat{K}$ cannot be also divisor of zero (10) (since $p < \omega$).

Therefore, if $\hat{X}_{(i)}$ is a special element, $\hat{X}_{(o)}$ results an arbitrary one, respectively *an input of type (2) applied to a first order system yields always to a steady-state output (3)* (i.e. (16), in addition phase modulated) *that is distorsionated.* The distorsion is negligible if

$$T^2 p\,\omega \approx 0. \tag{21}$$

Since $\hat{K}$ cannot be divisor of zero, input (2) (or (3)) cannot produce resonance [8] at the output of a first order system.

By means of (19), (20) and (13) we can obtain the exponential form of transferance (19), namely

$$\hat{W} = (W_1 + W_2 ij)e^{-i\Psi} e^{-j\Phi}. \tag{22}$$

The quantities $W_1 = K_1/(K_1^2 - K_2^2)$, $W_2 = -K_2/(K_1^2 - K_2^2)$ are to be calculated by applying (7) to $\hat{K}$ (20). It follows

$$\begin{cases} W_1,\ W_2 = \dfrac{1}{2}\dfrac{M \pm N}{MN}, \quad p\,\mathrm{tg}\Psi,\ \omega\,\mathrm{tg}\Phi = \dfrac{MN - [(1+T\delta)^2 \pm T^2(\omega^2 - p^2)]}{2T(1+T\delta)}, \\ \text{where} \quad M, N = \sqrt{(1+T\delta)^2 + T^2(\omega \pm p)^2}. \end{cases} \tag{23}$$

3.2. If the input is (2), tho $\mathcal{P}$-polynion corresponding to the steady-state response (18) is $\hat{X}_{(o)} = (W_1 + W_2 ij)e^{-i\Psi} e^{-j\Phi} X e^{i\psi} e^{j\varphi}$. In virtue of the correspondence between (12) and (3) we can write the following dependence on the time

$$\begin{aligned} x_{(o)}(t) = [&W_1 \sin(pt + \psi - \Psi) \sin(\omega t + \varphi - \Phi) + \\ &+ W_2 \cos(pt + \psi - \Psi) \cos(\omega t + \varphi - \Phi)] X e^{\delta t} \end{aligned} \tag{24}$$

for the steady-stare output. The term characterized by XW_1 may be called ,,main component", and the other — ,,distorsion component" (since $W_2 < W_1$).

If the input signal is (3) (being, for instance, an output from an other first order system submited to input (2)) than the amplitudes which occur now in (24) are respectively (see (14)) $XW_1 + YW_2$ and $XW_2 + YW_1$. In certain conditions, each of them can result equal to zero. That means that to a distorsionated input (3) may correspond a non-distorsionated output (2), namely if $X/Y = -W_1/W_2$ or $X/Y = -W_2/W_1$.

3.3. Some particular cases. a) The important signal $x(t) = X \sin(pt + \psi) \sin(\omega t + \varphi)$ corresponds to

$$\delta = 0. \tag{25}$$

In the current treatment [1], [4] this signal is decomposed in two harmonic ones and then their effects on a system are investigated.

The method presented here gives directly the output, in the same class of signals, namely (24); now

$$(26)\quad \begin{cases} W_1,\ W_2 = \dfrac{1}{2}\,\dfrac{\sqrt{1+T^2(\omega+p)^2} \pm \sqrt{1+T^2(\omega-p)^2}}{\sqrt{1+T^2(\omega+p)^2}\ \sqrt{1+T^2(\omega-p)^2}}, \\ 2pT\operatorname{tg}\Psi,\ 2\omega T\operatorname{tg}\Phi = \sqrt{1+T^2(\omega+p)^2}\sqrt{1+T^2(\omega-p)^2} - [1 \pm T^2(\omega^2-p^2)]. \end{cases}$$

b) If the atenuation constant δ and the system time constant T satisfy the relation

$$(27)\qquad 1 + T\delta = 0,$$

the transferance result immediately as

$$(28)\qquad \hat{W} = \frac{\omega + p\ \mathrm{ij}}{T(\omega^2 - p^2)}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\frac{\pi}{2}}.$$

The steady-state response produced by (2) is now

$$(29)\quad \begin{cases} x_{(o)}(t) = \dfrac{X\mathrm{e}^{-t/T}}{T(\omega^2 - p^2)}\,[-\omega \sin(pt+\psi)\cos(\omega t+\varphi) + \\ \qquad\qquad + p\cos(pt+\psi)\sin(\omega t+\varphi)]. \end{cases}$$

4. The Frequency Response

Let be the reduced parameters

$$(30)\qquad \lambda = T\delta, \qquad m = Tp, \qquad u = T\omega,$$

called respectively *reduced atenuation, reduced modulation frequency* and *reduced frequency*. The two ratios of output amplitude to input amplitude, which characterize the response (24) to input (2), as well as the phase angles expressed by (23), become

$$(31)\quad \begin{cases} W_1,\ W_2 = \dfrac{1}{2}\,\dfrac{\sqrt{(1+\lambda)^2+(u+m)^2} \pm \sqrt{(1+\lambda)^2+(u-m)^2}}{\sqrt{(1+\lambda)^2+(u+m)^2}\sqrt{(1+\lambda)^2+(u-m)^2}}, \\ m\operatorname{tg}\Psi,\ u\operatorname{tg}\Phi = \dfrac{\sqrt{(1+\lambda)^2+(u+m)^2}\sqrt{(1+\lambda)^2+(u-m)^2} - [(1+\lambda)^2 \pm (u^2-m^2)]}{1+\lambda}. \end{cases}$$

The plot of W_1, W_2, Ψ and Φ vs. u, for different values of m, lead to *new amplitude and phase response curves* for a first order system. They give complete informations about the response of first order

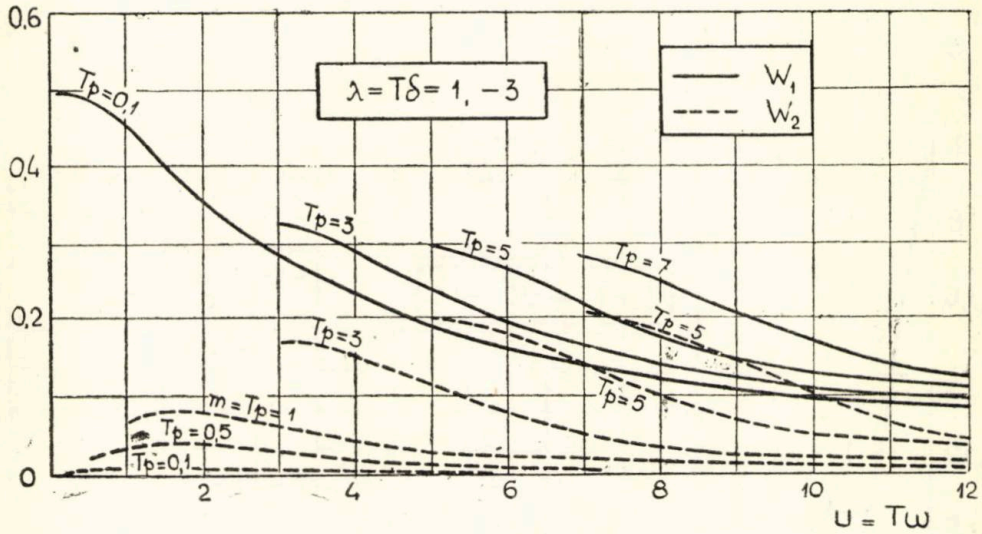

0,6
0,4
0,2
0
λ = Tδ = 1, −3
W1
W2
Tp=0,1
Tp=3
Tp=5
Tp=7
Tp=5
Tp=3
Tp=5
m = Tp=1
Tp=0,5
Tp=0,1
2
4
6
8
10
12
U = Tω

Fig. 1

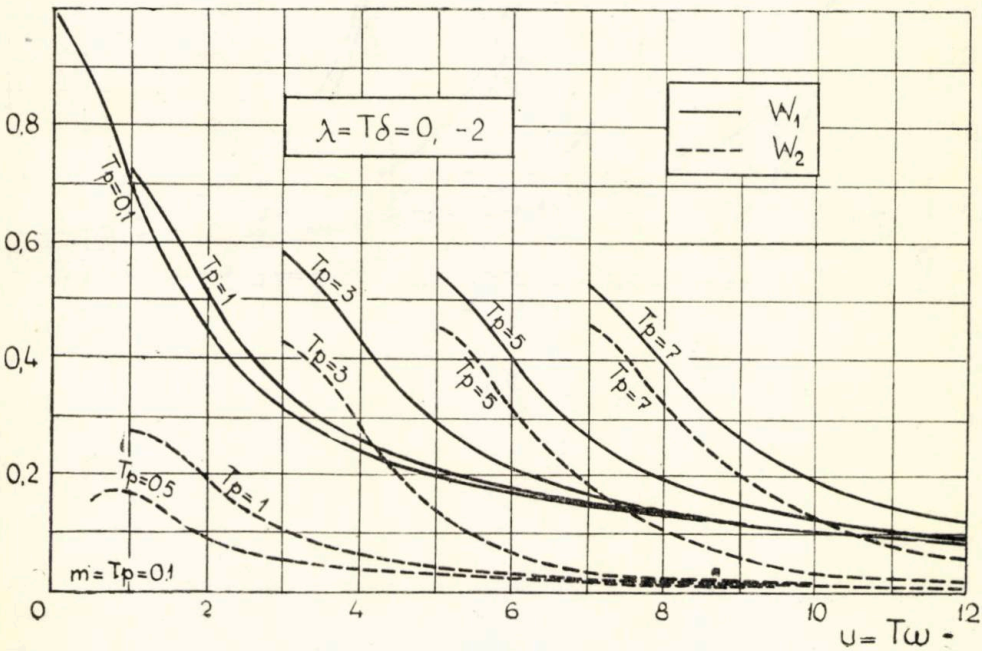

0,8
0,6
0,4
0,2
0
λ = Tδ = 0, −2
W1
W2
Tp=0,1
Tp=1
Tp=3
Tp=3
Tp=5
Tp=5
Tp=7
Tp=7
Tp=0,5
Tp=1
m = Tp=0,1
2
4
6
8
10
12
U = Tω

Fig. 2

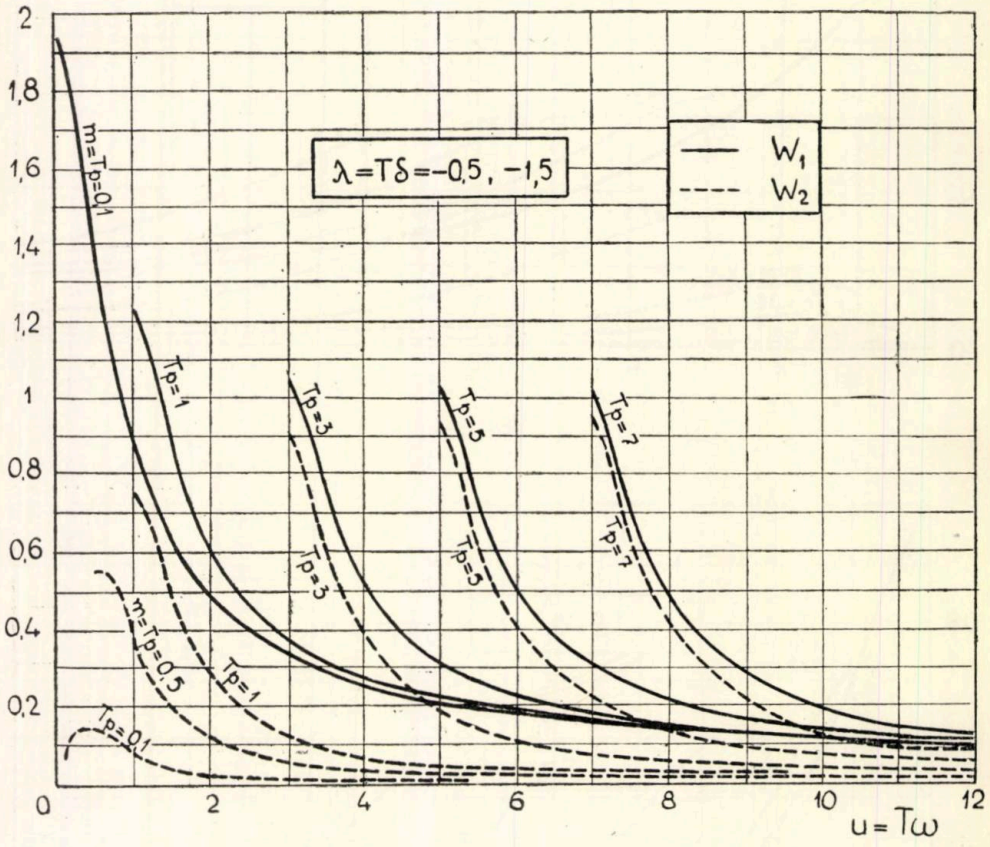

2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
2
4
6
8
10
12
u = Tω
λ=Tδ=-0,5 , -1,5
W1
W2
m=Tp=0,1
Tp=1
Tp=3
Tp=5
Tp=7
m=Tp=0,5
Tp=0,1

Fig. 3

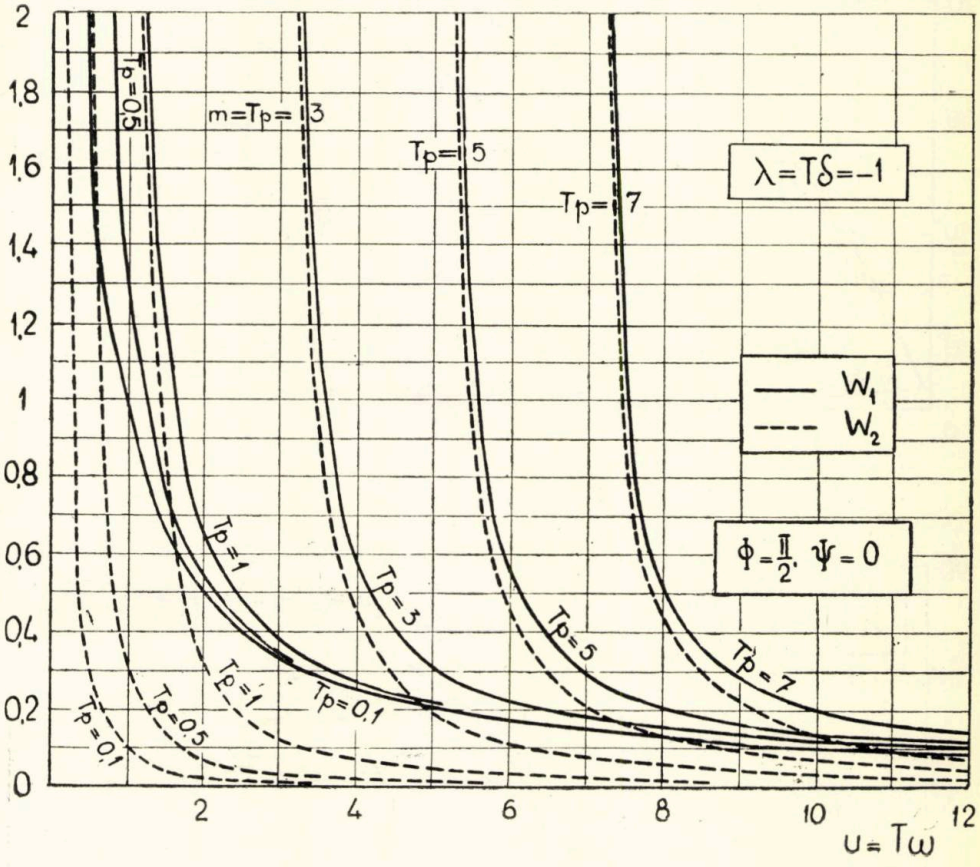

2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
2
4
6
8
10
12
u = Tω
Tp=0,5
m=Tp=3
Tp=5
Tp=7
λ=Tδ=-1
W1
W2
Φ=π/2, Ψ=0
Tp=1
Tp=3
Tp=5
Tp=7
Tp=0,1
Tp=1
Tp=0,5
Tp=0,1

Fig. 4

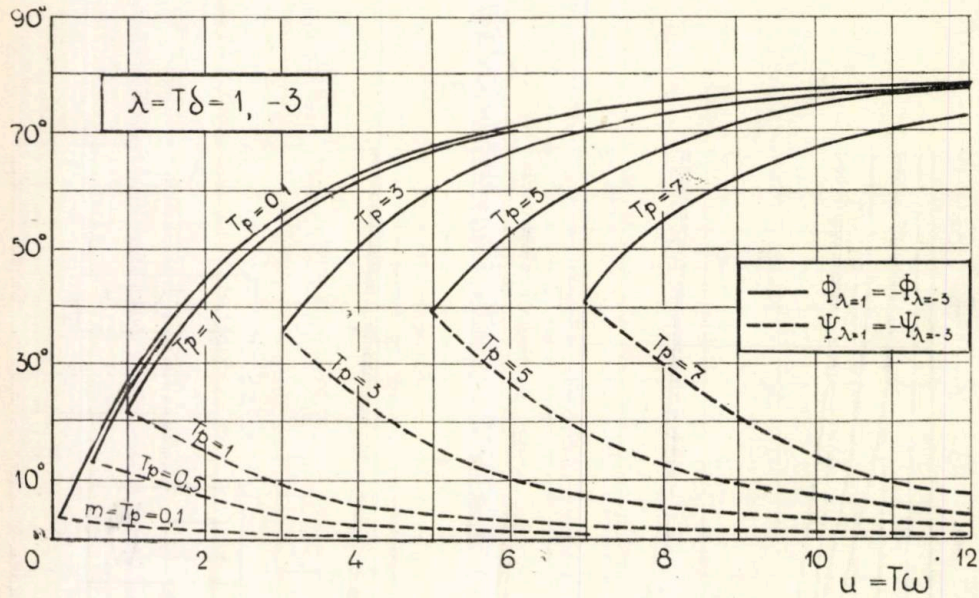

λ = Tδ = 1, −3
Tp = 0.1
Tp = 3
Tp = 5
Tp = 7
Tp = 1
Tp = 3
Tp = 5
Tp = 7
Tp = 1
Tp = 0.5
m = Tp = 0.1
Φλ=1 = −Φλ=−3
Ψλ=1 = −Ψλ=−3
90°
70°
50°
30°
10°
0
2
4
6
8
10
12
u = Tω

Fig. 5

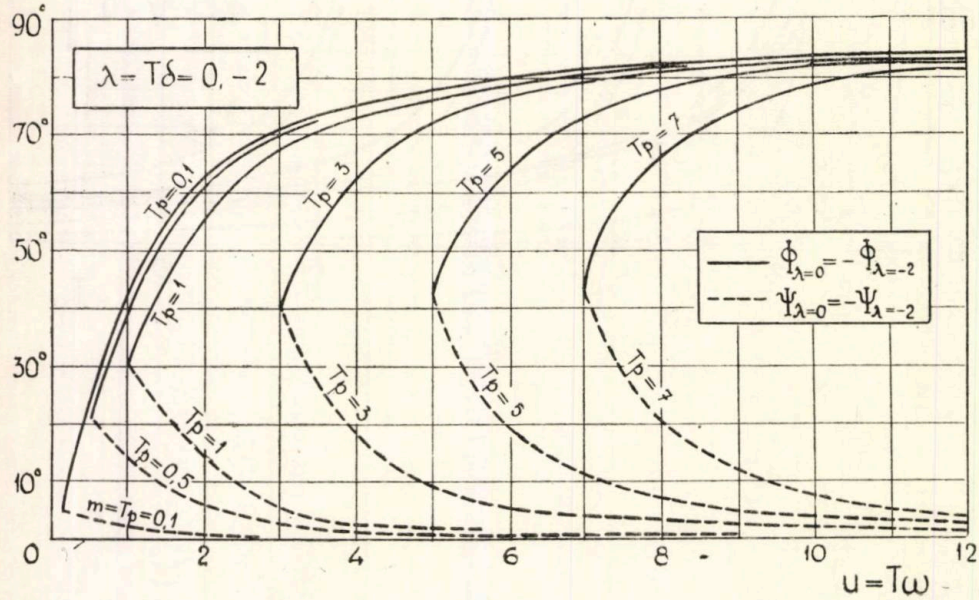

λ = Tδ = 0, −2
Tp = 0.1
Tp = 3
Tp = 5
Tp = 7
Tp = 1
Tp = 3
Tp = 5
Tp = 7
Tp = 1
Tp = 0.5
m = Tp = 0.1
Φλ=0 = −Φλ=−2
Ψλ=0 = −Ψλ=−2
90°
70°
50°
30°
10°
0
2
4
6
8
10
12
u = Tω

Fig. 6

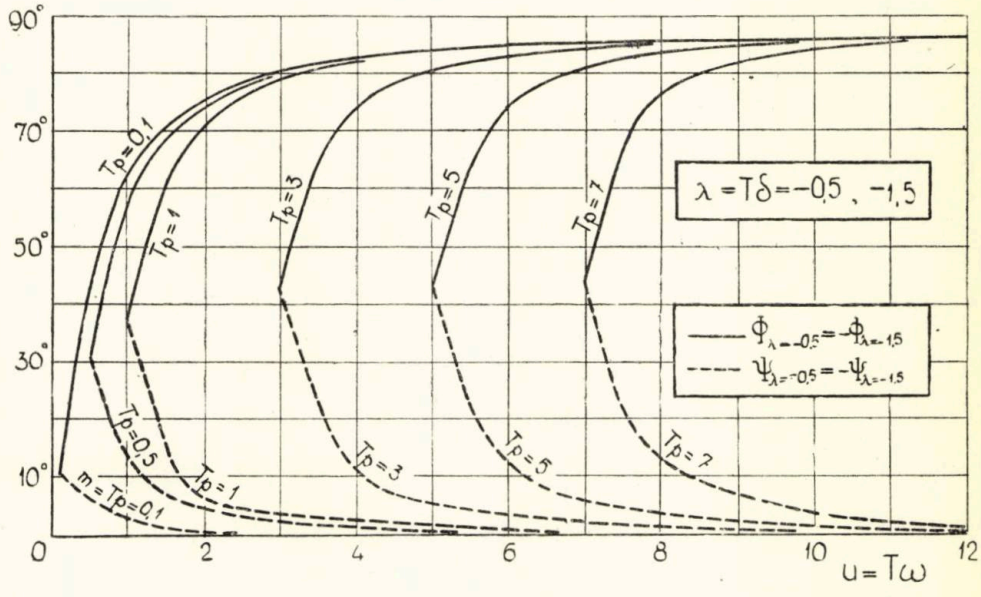

90°
70°
50°
30°
10°
0
2
4
6
8
10
12
u = Tω
Tp=0,1
Tp=1
Tp=3
Tp=5
Tp=7
Tp=0,5
Tp=1
Tp=3
Tp=5
Tp=7
m = Tp=0,1
λ = Tδ = −0,5 , −1,5
Φλ=−0,5 = −Φλ=−1,5
Ψλ=−0,5 = −Ψλ=−1,5

Fig. 7

systems (1) to inputs (2). If $\lambda=m=0$ (input signal purely harmonic), one obtains the usual frequency response [2, p. 90].

Each curve is valid for both $\lambda_1>0$ and $\lambda_2<0$ which correspond to a given value of $|1+\lambda|$. Namely $W_{\lambda_1}=W_{\lambda_2}$, while $\Psi_{\lambda_1}=-\Psi_{\lambda_2}$, $\Phi_{\lambda_1}=-\Phi_{\lambda_2}$.

In Figs. 1...4 are given the amplitude response, and in Figs. 5...7 — the phase response of system (1), for $\lambda=1$, (-3); 0, (-2); $-0,5$, $(-1,5)$; -1.

The amplitude ratio of the output distorsion component is always smaller than that of the main component and it becomes more rapidly negligible. The distorsion component can be neglected by comparison to the main one only for very small values of the reduced modulation frequency. The distorsion effect diminishes together with $|1+\lambda|$, but in the same time the main component amplitude ratio also diminishes. Only for $|1+\lambda|<1$ the amplitude ratios can reach values greather than 1.

The phase angles approache respectively $\frac{\pi}{2}$ (for the oscillation) and 0 (for the modulation), namely more rapidly if $|1+\lambda|$ is small.

5. Conclusion

1. The symbolic representation of a simple harmonic modulated input (2) by the element (4) of algebra (5_2) is utilised with the purpose of studying the steady-state response of a first order system.

2. The steady-state response presents always the character of a superposition of a main component and a distorsion one, like (24), where the amplitudes and phase angles are expressed by (25).

3. New frequency response curves are given for a first order system, submitted to a simple harmonic amplitude modulated input (Figs. 1...7).

Received the 21 XII 1970

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Theoretical Mechanics

REFERENCES

1. Savant Jr. C. J., *Control System Design.* Mc Graw-Hill Book Comp., Inc., New York, 1964.
2. Gille J. C., Decaulne P., Pelegrin M., *Théorie et calcul des asservissements.* Dunod, Paris, 1963.
3. Айзерман М. А., *Теория автоматического регулирования.* Изд. „Наука", М., 1966.
4. Бесекерский В. А., Попов Е. П., *Теория систем автоматического регулирования.* Изд. „Наука", М., 1966.
5. Braier A., *Sur la représentation par des nombres hypercomplexes des fonctions réelles d'une variable.* Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI (XV)**, *1—2*, pp. 89—96.
6. Braier A., *La représentation symbolique des fonctions qui vérifient des équations différentielles à coefficients constants.* Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XII (XVI)**, *3—4*, pp. 93—100.
7. Braier A., *Exponential Form of the Elements of some Algebras.* Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *1—2*, pp. 115—122.

8. Braier A., *The Transferance of a System.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *3—4*, s. I, pp. 59—68.
9. Braier A., *Algebraic Method in the Kinematics and Dynamics of Modulated Vibration.* Dynamika Strojov; Zbornik referarov VI. konferencie o dynamike strojov Bratislava—Smolenice 1970, Vol. **2**, Slovenská Akadémia Vied, 1970, pp. 587—600.

RĂSPUNSUL FRECVENŢIAL AL SISTEMELOR DE ORDINUL ÎNTÎI LA INTRĂRI MODULATE ÎN AMPLITUDINE

I. Intrări cu modulaţie armonică simplă

(Rezumat)

Utilizînd reprezentarea simbolică a semnalului de intrare cu modulaţie armonică simplă (2) prin elementul (4) al algebrei (5_2) se studiază trecerea sa printr-un sistem de ordinul întîi. Se stabileşte că răspunsul de regim permanent se prezintă întotdeauna ca o suprapunere dintre o componentă principală şi una de distorsionare, de forma (24), în care amplitudinile şi fazele iniţiale se calculează cu ajutorul lui (23).

Se construiesc noi caracteristici de frecvenţă pentru sistemul de ordinul întîi, corespunzătoare funcţionării sale în condiţiile studiate (fig. 1...7), care oferă o imagine completă a răspunsului de regim permanent produs de intrarea (2).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 531.391

SUR LA DYNAMIQUE DU SOLIDE DONT LA MASSE EST VARIABLE

Note I

CARACTÉRISTIQUES DYNAMIQUES

PAR

SPIRIDON DELEANU, N. IRIMICIUC et SILVIA NEAGU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 2—4 juillet 1970

1. Introduction

Les nombreux travaux consacrés aux systèmes mécaniques des corps dont les masses sont variable considèrent toujours les points matériels comme éléments constitutifs des systèmes, tandis que dans la pratique on rencontre partout des solides qui annexent ou détachent des particules matérielles.

Cette circonstance implique la nécessité, au moins du point de vue de la mécanique technique, de reconstruire la mécanique théorique, autant celle vectorielle qu'aussi celle analytique, en remplaçant le modèle classique par un nouveau modèle mécanique, plus adéquat à la réalité pratique, qui est le solide à la masse variable, qu'on définira ci-bas.

La note présente, qui inaugure une série de travaux poursuivant l'élaboration d'une nouvelle manière — tout en concordance avec la réalité rencontrée dans la technique (dans le sens des travaux [4] ... [8]) — de présenter la mécanique des corps dont les masses sont variables, expose les principaux problèmes de la dynamique du solide qui fait des échanges de particules matérielles avec l'extérieur.

On adopte les hypothèses suivantes concernant le nouveau modèle mécanique accepté :

1° La masse du solide est divisée en trois zones distinctes : une zone dont la masse M_c reste toujours constante et où s'appliquent les

liaisons avec l'extérieur ; une zone qui annexe continûment de masses élémentaires, cette masse étant désignée à l'instant t par le symbole M_a et une zone de laquelle se détachent continûment de masses élémentaires, M_d.

2° Les vitesses relatives des masses élémentaires qui s'attachent ou se détachent varient tant continûment qu'impulsivement, mais les masses qui varient impulsivement sont trop petites par rapport à celles qui varient continûment.

3° Les échanges des masses élémentaires du solide avec l'extérieur ne modifient pas les directions des axes principaux d'inertie relatives à un pôle Q, invariablement lié au solide et situé dans la zone dont la masse est constante, ces axes pouvant être donc choisies comme axes du repère $Qx'_1 x'_2 x'_3$ lié au solide.

2. Quelques éléments de la géométrie des masses

Tout en utilisant le symbole $\sum_{(M_i)}$ pour désigner la somme étendue sur les masses élémentaires de la zone M_i du solide, on écrira pour la masse totale du solide à l'instant t, l'expression :

$$(2.1)\quad M = \sum_{(M_c)} \Delta m + \sum_{(M_a)} \Delta m + \sum_{(M_d)} \Delta m = M_0 + (M_1 - M_2) + (M_1^* - M_2^*),$$

où :

$$(2.2)\quad M_0 = M_c^0 + M_a^0 + M_d^0$$

représente la masse du solide à l'instant $t = 0$, M_1 et M_1^* — les masses qui sont annexées continûment et impulsivement à l'instant t, et M_2 et M_2^* — les masses détachables continûment et impulsivement qui se trouvent dans le solide à l'instant t.

La masse totale du solide est considérée fonction de temps et des paramètres de position — les coordonnées x_{Q_σ} ($\sigma = 1, 2, 3$) du pôle Q envers le repère fixe et les angles d'Euler, θ_e ($e = p, r, n$), c'est-à-dire :

$$(2.3)\quad M = M(t\,;\, x_{Q_1}, x_{Q_2}, x_{Q_3}, \theta_p, \theta_r, \theta_n).$$

Le centre de masse C du solide sera déterminé par rapport au repère $Qx'_1 x'_2 x'_3$ par le vecteur de position :

$$(2.4)\quad \bar{r}'_C = \frac{M_C \bar{r}'_{C_c} + M_a \bar{r}'_{C_a} + M_d \bar{r}'_{C_d}}{M},$$

où $\bar{r}'_{C_c}$, $\bar{r}'_{C_a}$ et $\bar{r}'_{C_d}$ sont les vecteurs de position des centres C_c, C_a et C_d des masses M_c, M_a et M_d par rapport au même pôle Q.

La vitesse de variation de la masse du solide aura l'expression:

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{dM_1}{dt} - \frac{dM_2}{dt}\right) + \left(\frac{dM_1^*}{dt} - \frac{dM_2^*}{dt}\right). \tag{2.5}$$

On établit aussi pour les dérivées par rapport au temps des fonctions

$$\Phi = \sum_{(M_v)} \Delta m f \tag{2.6}$$

et

$$\bar{Q} = \sum_{(M_v)} \Delta m \bar{q}, \tag{2.7}$$

— M_v étant l'une des masses variables, M_a ou M_d, f et $\bar{q}$ — des fonctions scalaires et vectorielles continues et dérivables de temps, directement et par l'intermède des paramètres de position et des paramètres cinématiques du premier ordre ($\bar{v}_Q$ et $\bar{\omega}$) — les formules suivantes:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\sum_{(M_v)} \Delta m f\right) = \sum_{(M_v)} \Delta m \frac{df}{dt} + \frac{dM_v}{dt} f_{C_v} \tag{2.8}$$

et

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\sum_{(Mv)} \Delta m \bar{q}\right) = \sum_{(Mv)} \Delta m \frac{d\bar{q}}{dt} + \frac{dM_v}{dt} \bar{q}_{C_v}, \tag{2.9}$$

où f_{C_v} et $\bar{q}_{C_v}$ désignent les valeurs des fonctions f et $\bar{q}$ dans le centre C_v de la masse variable M_v.

Enfin, les moments principaux d'inertie relatifs au pôle Q auront les expressions:

$$I'_{\sigma\sigma} = I'_{\sigma\sigma_c} + I'_{\sigma\sigma_a} + I'_{\sigma\sigma_d} = \sum_{(M_c)} (\bar{r}'^2 - x'^2_\sigma)\, \Delta m +$$

$$+ \sum_{(M_a)} (\bar{r}'^2 - x'^2_\sigma)\, \Delta m + \sum_{(M_d)} (\bar{r}'^2 - x'^2_\sigma)\, \Delta m, \quad (\sigma = 1, 2, 3). \tag{2.10}$$

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1948

3. Impulsion du solide dont la masse est variable

On définit d'abord l'impulsion du solide correspondant aux mouvements relatifs des masses variables M_a et M_d par la relation:

$$(3.1) \qquad \overline{\mathcal{H}}_r = \sum_{(M_a)} \Delta m \overline{v}_r + \sum_{(M_d)} \Delta m \overline{v}_r = M_a \overline{v}_{C_{a_r}} + M_d \overline{v}_{C_{d_r}},$$

la liaison entre cette impulsion et l'impulsion relative au centre de masse du solide étant donnée par la relation:

$$(3.2) \qquad \overline{\mathcal{H}}_r = M \overline{v}_{C_r} - [\dot{M}_1 (\overline{r}_{C_a} - \overline{r}'_C) - \dot{M}_2 (\overline{r}'_{C_d} - \overline{r}'_C)].$$

L'impulsion du solide correspondant aux mouvements absolus des masses du solide aura l'expression:

$$(3.3) \qquad \overline{\mathcal{H}} = \sum_{(M_c)} \Delta m \overline{v} + \sum_{(M_a)} \Delta m \overline{v} + \sum_{(M_d)} \Delta m \overline{v} = M_c \overline{v}_{C_c} + M_a \overline{v}_{C_a} + M_d \overline{v}_{C_d},$$

$\overline{v}_{C_c}$, $\overline{v}_{C_a}$ et $\overline{v}_{C_d}$ étant les vitesses absolues des centres C_c, C_a et C_d des masses M_c, M_a et M_d.

Entre cette impulsion totale et l'impulsion absolue du centre de masse du solide on peut établir la relation

$$(3.4) \qquad \overline{\mathcal{H}} = M \overline{v}_C - [\dot{M}_1 (\overline{r}_{C_a} - \overline{r}_C) - \dot{M}_2 (\overline{r}_{C_d} - \overline{r}_C)] = \overline{\mathcal{H}}_r + \overline{\mathcal{H}}_t,$$

où

$$(3.5) \qquad \overline{\mathcal{H}}_t = M \overline{v}_{C_t} = M_C \overline{v}_{C_c} + M_a \overline{v}_{C_{a_t}} + M_d \overline{v}_{C_{dt}}$$

est l'impulsion de transport du solide considéré.

4. Moment cinétique du solide dont la masse est variable

Le moment cinétique du solide par rapport au pôle Q correspondant aux mouvements relatifs des masses M_a et M_d est défini par la relation:

$$(4.1) \qquad \overline{\mathcal{K}}_{Q_r} = \sum_{(M_a)} \overline{r}' \times \Delta m \overline{v}_r + \sum_{(M_d)} \overline{r}' \times \Delta m \overline{v}_r.$$

On définit aussi le moment cinétique par rapport au pôle Q correspondant aux mouvements de transport des masses M_c, M_a et M_d, l'expression du ce moment étant:

$$(4.2) \qquad \overline{\mathcal{K}}_{Q_t} = \sum_{(M_c)} \overline{r}' \times \Delta m \overline{v} + \sum_{(M_a)} \overline{r}' \times \Delta m \overline{v}_t + \sum_{(M_d)} \overline{r}' \times \Delta m \overline{v}_t = M \overline{r}'_C \times \overline{v}_Q + \overline{\mathcal{K}}_{Q_{rot}},$$

avec

(4.3) $$\overline{\mathcal{K}}_{Q_{rot}} = I'_{jj}\,\omega'_j\,\overline{i}'_j,^{1}) \qquad (j = 1, 2, 3),$$

où le moment statique $M\overline{r}'_C$ et les moments d'inertie ont les significations (2.4) et (2.10). La somme de ces deux moments cinétiques définis ci-dessus donne le moment cinétique du solide par rapport au pôle Q correspondant aux mouvements absolus des masse M_c, M_a et M_d:

(4.4) $$\overline{\mathcal{K}}_Q = \overline{\mathcal{K}}_{Q_r} + \overline{\mathcal{K}}_{Q_t}.$$

Pour le moment cinétique du solide par rapport au pôle fixe O on peut écrire l'expression:

(4.5) $$\overline{\mathcal{K}} = (\overline{r}_Q \times \overline{\mathcal{H}}_t + \overline{\mathcal{K}}_{Q_t}) + (\overline{r}_Q \times \overline{\mathcal{H}}_r + \overline{\mathcal{H}}_{Q_r}) = \overline{\mathcal{K}}_t + \overline{\mathcal{K}}_r,$$

$\overline{\mathcal{K}}_t$ et $\overline{\mathcal{K}}_r$ étant les moments cinétiques correspondant aux mouvements de transport et relatifs des masses M_c, M_a et M_d du solide.

5. Energie cinétique du solide dont la masse est variable

Entre l'énergie cinétique du solide correspondant aux mouvements relatifs:

(5.1) $$\mathcal{E}_r = \frac{1}{2}\sum_{(M_a)} \Delta m\,\overline{v}_r^2 + \frac{1}{2}\sum_{(M_d)} \Delta m\,\overline{v}_r^2,$$

l'énergie cinétique correspondant aux mouvements de transport des masses M_c, M_a et M_d:

(5.2) $$\mathcal{E}_t = \frac{1}{2}\sum_{(M_c)} \Delta m\,\overline{v}_t^2 + \frac{1}{2}\sum_{(M_a)} \Delta m\,\overline{v}_t^2 + \frac{1}{2}\sum_{(M_d)} \Delta m\,\overline{v}_t^2 = \frac{1}{2}M\overline{v}_Q^2 + M\overline{v}_Q\,(\overline{\omega} \times \overline{r}'_C) + \mathcal{E}_{rot},$$

avec

(5.3) $$\mathcal{E}_{rot} = \frac{1}{2}I'_{jj}\,\omega'^2_j, \quad (j = 1, 2, 3),$$

et l'énergie cinétique correspondant aux mouvements absolus:

(5.4) $$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\sum_{(M_c)} \Delta m\ \overline{v}^2 + \frac{1}{2}\sum_{(M_a)} \Delta m\,\overline{v}^2 + \frac{1}{2}\sum_{(M_d)} \Delta m\,\overline{v}^2,$$

on établit la relation:

---

[1]) On adopte la convention des indices muets appliqués seulement aux indices latins qui figurent à moins deux fois.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + (\bar{v}_Q \bar{\mathcal{H}}_r + \bar{\omega} \bar{\mathcal{K}}_{Q_r}). \tag{5.5}$$

6. Travail mécanique élémentaire des forces qui sollicitent le solide dont la masse est variable

On définit d'abord le travail élémentaire correspondant aux mouvements relatifs des masses M_a et M_d :

$$\mathrm{d}\mathcal{L}_r = \sum_{(M_a)} \Delta\bar{F}\, \bar{v}_r\, \mathrm{d}t + \sum_{(M_d)} \Delta\bar{F}\, \bar{v}_r\, \mathrm{d}t. \tag{6.1}$$

On défini aussi le travail mécanique élémentaire correspondant aux mouvements de transport ($\mathrm{d}^*\bar{r} = \mathrm{d}\bar{r}_Q + \mathrm{d}\bar{\theta} \times \bar{r}'$) :

$$\mathrm{d}\mathcal{L}_t = \sum_{(M_c)} \Delta\bar{F}\, \mathrm{d}\bar{r} + \sum_{(M_a)} \Delta\bar{F}\, \mathrm{d}^*\bar{r} + \sum_{(M_d)} \Delta\bar{F}\, \mathrm{d}^*\bar{r} = \bar{\mathcal{F}}\, \mathrm{d}\bar{r}_Q + \bar{\mathcal{H}}_Q\, \mathrm{d}\bar{\theta}, \tag{6.2}$$

où $\bar{\mathcal{F}}$ et $\bar{\mathcal{M}}_Q$ sont les composantes du torseur dans le pôle Q de toutes les forces qui sollicitent les trois zones du solide.

Le travail mécanique élémentaire correspondant aux déplacements abolus des masses M_c, M_a et M_d ($\mathrm{d}\bar{r} = \bar{v}_r\, \mathrm{d}t + \mathrm{d}\bar{r}_Q + \mathrm{d}\bar{\theta} \times \bar{r}'$), sera donné par la relation :

$$\mathrm{d}\mathcal{L} = \mathrm{d}\mathcal{L}_r + \mathrm{d}\mathcal{L}_t = \mathrm{d}\mathcal{L}_r + (\bar{\mathcal{F}}\, \mathrm{d}\bar{r}_Q + \bar{\mathcal{M}}_Q\, \mathrm{d}\bar{\theta}). \tag{6.3}$$

Dans autres Notes qui apparaîtront dans les tomes suivantes de ce *Bulletin*, seront présentés les théorèmes généraux et les équations de la dynamique du solide dont la masse est variable.

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Mécanique Théorique

BIBLIOGRAPHIE

1. Irimiciuc N., *Asupra mișcării relative a solidului cu masă variabilă.* Bul. Inst. polit. Iași, 1958, **IV (VIII)**, *1—2.*
2. Irimiciuc N., *Asupra formei ecuației lui Lagrange de specia a doua pentru sisteme de puncte cu mase variabile.* Bul. Inst. polit. Iași, 1958, **IV (VIII)**, *1—2.*
3. Irimiciuc N., Deleanu Sp., *Ecuații generalizate în sensul lui I. Țenov și D. Mangeron pentru sisteme de puncte materiale cu mase variabile.* Bul. Inst. polit. Iași, 1965, **XI (XV)**, *3—4.*
4. Irimiciuc N., *Asupra unei noi forme de prezentare a mecanicii analitice pentru sisteme mecanice supuse la legături olonome.* Bul. inst. polit. Iași, 1964, **X (XIV)**, *3—4.*
5. Irimiciuc N., Ibănescu I., Rusu E., *Sur le problème des liaisons holonomes imposées aux systèmes de solides rigides.* (I) *Liaisons géométriques.* Bul. Inst. polit. Iași, 1967, **XIII (XVII)**, *1—2.*

6. Irimiciuc N., Ibănescu I., Rusu E., *Sur le problème des liaisons holonomes imposées aux systèmes de solides rigides.* (II) *Liaisons cinématiques.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4.*
7. Irimiciuc N., Stancu M., *Une nouvelle relation pour exprimer le principe de Gauss.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**, *3—4.*
8. Irimiciuc N., Deleanu Sp., *Les principes intégrales de la mécanique analytique dans la dynamique des systèmes de solides rigides.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *3—4.*
9. Космодемьянскии А. А., *Общии теоремы динамики тела перименои масы.* Уч. зап. МГУ, Механика, 1952, *33.*
10. Новоселов В. С. *Некоторые вопроси механики переменных масс с учетам внутреннего движения уастиц.* Вестник ЛГУ: ч. I, 1956, *19*; ч. 2, 1957, *1.*
11. Новоселов В. С, *Движение гироскопических систем.* ПММ, 1959, **XXIII**, *1.*
12. Новоселов В. С., *Уравнения движения нелинеиных неголономных систем с переменными массамм.* Вестник ЛГУ, 1959, *7.*
13. Новоселов В. С., *Аналитическая механика систем с перимеными массами.* Изд. Ленингр. ун-та, 1969.
14. Сапа В. А, *Вапиационные принципы в механике перименной массы.* Изд. АН КССР, сер. матем. и мех., 1956. *5.*
15. Сапа В. А, *К вопросу об основах аналитическои механики систем с переменной массы.* Уч. зап. КГУ, 1957, **XXX**, *5.*
16. Сапа В. А., *О вариационных принципах в механике переменной массы.* Изд. АН КССР, стр. матем. и мех., 1960, *9.*

ASUPRA DINAMICII SOLIDULUI CU MASA VARIABILĂ

Nota I

Caracteristici dinamice

(Rezumat)

Adoptîndu-se un nou model mecanic pentru elementul constitutiv al unui sistem de corpuri cu mase variabile şi anume solidul cu zone distincte de anexare şi detaşare de particule, se stabilesc noi expresii pentru caracteristicile dinamice ale sistemului, corespunzătoare unor situaţii reale întîlnite în tehnică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 531.3; 621—18

ASUPRA DINAMICII MECANISMELOR SPAŢIALE

DE

AMEDEU ORĂNESCU

1. Se ştie că astăzi în literatura românească şi universală de specialitate, problemele configuraţiilor şi ale cinematicii mecanismelor spaţiale prezintă o dezvoltare din ce în ce mai aprofundată. Aparatul matematic este mereu mai complicat, însă în acelaşi timp din ce în ce mai adecuat scopului practic propus. Astfel a fost folosit calculul virial şi elicoidal (Dimentberg şi Kisliţîn), metoda matricială (Moroşkin, Riftin, Zlatopolski, Valiţin), calculul simbolic (Denavit şi Hartenberg), metoda cuaternionilor (Blaschke).

Metode cu mare putere de investigaţie şi care se pretează cu succes la rezolvarea cu ajutorul calculatoarelor electronice, au fost elaborate de Şcoala de teoria mecanismelor şi maşinilor de la Institutul politehnic din Iaşi, condusă de prof. dr. doc. D. Mangeron. Metoda tensorială [1] iniţiată aici a fost preluată de diverşi cercetători din diferite ţări, intrînd astăzi în circuitul ştiinţific universal.

În lucrarea de faţă se iniţiază unele studii privind dinamica mecanismelor spaţiale, la început cu caracter mai general; în a doua parte a lucrării unele particularizări se referă la mecanismele de tip patrulater.

Studiul va fi axat în primul rînd asupra mărimilor de bază care interesează în problema ecuaţiei de mişcare sau în probleme de echilibraj şi anume va dezvolta diferitele expresii ale cuplului de inerţie, ale energiei cinetice şi ale momentului redus.

2. Aplicîndu-se tensorul de inerţie s-a arătat în lucrarea [2] că expresia cuplului de inerţie, în cazul general, pentru elementul oarecare K, este dată de:

$$(1)\quad -\bar{M}_{iK}=[J_{11}\dot{\omega}_x+J_{12}\dot{\omega}_y+J_{13}\dot{\omega}_z+J_{31}\omega_x\omega_y-J_{21}\omega_x\omega_z+(J_{33}-J_{22})\omega_y\omega_z+$$
$$+J_{32}\omega_y^2-J_{23}\omega_z^2]\bar{i}+[J_{21}\dot{\omega}_x+J_{22}\dot{\omega}_y+J_{23}\dot{\omega}_z-J_{32}\omega_x\omega_y+(J_{11}-J_{33})\omega_x\omega_z+$$
$$+J_{12}\omega_y\omega_z-J_{31}\omega_x^2+J_{13}\omega_x^2]\bar{j}+[J_{31}\dot{\omega}_x+J_{32}\dot{\omega}_y+J_{33}\dot{\omega}_z+(J_{22}-J_{11})\omega_x\omega_y+$$
$$+J_{23}\omega_x\omega_z-J_{13}\omega_y\omega_z+J_{21}\omega_x^2-J_{12}\omega_y^2]\bar{k}.$$

De asemenea, din definiția momentului redus la manivela λ

$$(2) \qquad M_{\text{red } i\lambda} = \frac{1}{\omega_\lambda}\left[\sum_K \bar{M}_{iK} \cdot \bar{\omega}_K + \sum_K \bar{F}_{iK} \cdot \bar{V}_{CK}\right],$$

s-a dedus momentul redus al inerției, pe baza relației (1),

$$(3) \qquad -M_{\text{red } i\lambda} = \frac{1}{\omega_\lambda}\left[\sum_K \left(\omega_K \dot{\omega}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\omega_K^2 \frac{dJ_{CK}}{dt}\right) + \sum_K V_{CK} \dot{V}_{CK} m_K\right],$$

unde s-a notat prin J_{CK}, momentul de inerție al elementului K, față de o axă care trece prin centrul de greutate al elementului și este paralelă cu $\bar{\omega}_K$

$$(4) \qquad J_{CK} = \alpha^2 J_{11} + \beta^2 J_{22} + \gamma^2 J_{33} + 2\alpha\beta J_{12} + 2\alpha\gamma J_{13} + 2\beta\gamma J_{23},$$

cu

$$\alpha = \frac{\omega_{Kx}}{\omega_K}, \quad \beta = \frac{\omega_{Ky}}{\omega_K}, \quad \gamma = \frac{\omega_{Kz}}{\omega_K}.$$

Bineînțeles că aceeași expresie (4) va interveni și în calculul energiei cinetice.

Dacă se revine la relația (3), în baza observației, $\frac{d}{dt}\bar{\omega}_K^2 = \frac{d}{dt}\omega_K^2 = 2\bar{\omega}_K \cdot \dot{\bar{\omega}}_K = 2\omega_K \dot{\omega}_K$, ea se mai poate scrie

$$(5) \qquad -M_{\text{red } i\lambda}\,\omega_\lambda = \sum_K \bar{\omega}_K \left(\dot{\bar{\omega}}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_K \frac{dJ_{CK}}{dt}\right) + \sum_K \bar{V}_{CK} \cdot \bar{F}_{iK} m_K.$$

Trebuie făcută observație că prin compararea cu definiția (2) a momentului redus la inerție, nu trebuie considerat că expresia

$$(6) \qquad \dot{\bar{\omega}}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_K \frac{dJ_{CK}}{dt}$$

reprezintă cuplul de inerție, deoarece acesta mai cuprinde încă un termen notat mai departe cu $\bar{u}_K$, perpendicular pe $\bar{\omega}_K$ și care dispare în ecuația (5) prin înmulțire scalară cu $\bar{\omega}_K$.

Acest lucru se observă chiar la mecanismele plane, pentru care $J_{CK} = J_{33}$, $\frac{dJ_{CK}}{dt} = 0$, $\omega_K = \omega_z$, cuplul de inerție având expresia

$$-\bar{M}_{iK} = -(J_{13}\dot{\omega}_z - J_{23}\omega_z^2)\bar{i} - (J_{23}\dot{\omega}_z + J_{13}\omega_z^2)\bar{j} + J_{33}\dot{\omega}_z\bar{k}$$

(se constată că primii doi termeni sînt nuli în cazul în care elementul are un plan de simetrie paralel cu planul de mișcare; expresia (6) devine însă întotdeauna $J_{33}\dot{\omega}_z\bar{k}$ în mișcarea plan paralelă).

Pe baza acestor considerații, o primă expresie pentru cuplul de inerție rezultă de forma

$$-\bar{M}_{iK} = \dot{\bar{\omega}}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_K \frac{dJ_{CK}}{dt} + u_K, \tag{7}$$

unde dacă se notează ca mai sus cosinusii directori ai vectorului $\bar{\omega}_K$ prin α, β, γ, mai rezultă

$$\alpha u_{Kx} + \beta u_{Ky} + \gamma u_{Kz} = 0, \tag{8}$$

sau, dacă se consideră componentele lui $\bar{\omega}_K$ pe axele de coordonate,

$$u_{Kx}\omega_{Kx} + u_{Ky}\omega_{Ky} + u_{Kz}\omega_{Kz} = 0. \tag{9}$$

Pentru ușurința exprimării, expresia (6) va fi denumită mai departe *componenta înclinată a cuplului de inerție* și va fi notată cu

$$\bar{M}'_{iK} = -\left(\dot{\bar{\omega}}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_K \frac{dJ_{CK}}{dt}\right). \tag{10}$$

Din expresia (5) rezultă imediat următoarea

T e o r e m ă . *Puterile cuplului de inerție sînt egale cu puterile produse de componenta înclinată a cuplului de inerție.*

Pentru a se găsi *componenta axială a cuplului de inerție* după direcția vectorului $\bar{\omega}_K$, care va fi notată mai departe cu $\bar{M}''_{iK}$, se proiectează relația (7) pe direcția lui $\bar{\omega}_K$ și se găsește:

$$\bar{M}''_{iK} = -\frac{\bar{\omega}_K}{\omega_K}\left(\dot{\omega}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\omega_K \frac{dJ_{CK}}{dt}\right), \tag{11}$$

unde se observă că în general $\dot{\omega}_K \neq \varepsilon_K$.

În cazul în care un același mecanism funcționează în regimuri dinamice diferite, dacă gradul său de mobilitate este egal cu unitatea, este util să se exprime aceste mărimi în funcție de parametrii cinematici ai manivelei conducătoare și de funcțiile de poziție. După [3] rezultă,

$$\bar{\omega}_K = \bar{B}_K\omega_\lambda, \quad \dot{\bar{\omega}}_K = \bar{\varepsilon}_K = \frac{d\bar{B}_K}{d\varphi_\lambda}\omega_\lambda^2 + \bar{B}_K\varepsilon_\lambda, \tag{12}$$

sau

$$\dot{\bar{\omega}}_K = \bar{B}'_K\omega_\lambda^2 + \bar{B}_K\varepsilon_\lambda, \quad \bar{V}_{CK} = \bar{D}_K\omega_\lambda, \quad \dot{\bar{V}}_{CK} = \frac{d\bar{D}_K}{d\varphi_\lambda}\omega_\lambda^2 + \bar{D}_K\varepsilon_\lambda.$$

După înlocuire în relațiile (10) și (11) rezultă:

$$\bar{M}'_{iK} = -\left[\left(\bar{B}'_K + \frac{1}{2}\bar{B}_K\frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda}\right)\omega_\lambda^2 + \bar{B}_K J_{CK}\varepsilon_\lambda\right], \tag{13}$$

$$\bar{M}''_{iK} = -\frac{\bar{B}_K}{B_K}\left[\left(B'_K + \frac{1}{2}B_K\frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda}\right)\omega_\lambda^2 + B_K J_{CK}\varepsilon_\lambda\right]. \tag{14}$$

Se va observa că din relația (4) rezultă că și expresiile lui J_{CK} și $\frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda}$ sînt funcție numai de poziție, la fel ca și $\bar{B}_K$ și $\bar{B}'_K$.

3. Se stabilește mai departe ecuația de mișcare, pornind tot de la teorema energiei, ca și în cazul mecanismelor plane; în acest scop se scrie succesiv,

$$\frac{dL}{dt} = M_{red\,\lambda}\omega_\lambda, \quad E = \frac{1}{2}\omega_\lambda^2 J_{red\,C\lambda} + \frac{1}{2}V_{C\lambda}^2 m_\lambda = \frac{1}{2}\bar{\omega}_\lambda^2 J_{red\,C\lambda} + \frac{1}{2}\bar{V}_{C\lambda}^2 m_\lambda,$$

$$\frac{dE}{dt} = \bar{\omega}_\lambda \cdot \bar{\varepsilon}_\lambda J_{red\,C\lambda} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_\lambda^2 \frac{dJ_{red\,C\lambda}}{dt} + \bar{V}_{C\lambda} \cdot \dot{\bar{V}}_{C\lambda} m_\lambda, \qquad \frac{dL}{dt} = \frac{dE}{dt}.$$

Rezultă

$$M_{red\,\lambda}\,\omega_\lambda = \bar{\omega}_\lambda \cdot \left[\bar{\varepsilon}_\lambda J_{red\,C\lambda} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_\lambda \frac{dJ_{red\,C\lambda}}{dt}\right] + \bar{V}_{C\lambda} \cdot \dot{\bar{V}}_{C\lambda} m_\lambda. \tag{15}$$

Utilizînd relațiile (5), (15) și principiul d'Alembert, rezultă

$$\sum_K \bar{\omega}_K \left[\bar{\varepsilon}_K J_{CK} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_K \frac{dJ_{CK}}{dt}\right] + \sum_K \bar{V}_{CK} \cdot \bar{a}_{CK} m_K =$$
$$= \bar{\omega}_\lambda \left[\bar{\varepsilon}_\lambda J_{red\,C\lambda} + \frac{1}{2}\bar{\omega}_\lambda \frac{dJ_{red\,C\lambda}}{dt}\right] + \bar{V}_{C\lambda} \cdot \bar{a}_{C\lambda} m_\lambda. \tag{16}$$

Este interesant de observat în ecuația (16), asemănarea formală dintre diferiții termeni ai celor doi membri.

Dacă se introduce, mai departe, cuplul de inerție redus la manivela λ, $\bar{M}_{i\lambda}$, vectorul principal al forțelor de inerție $\bar{F}_{i\lambda}$, componenta înclinată a cuplului de inerție $\bar{M}'_{iK}$ și forța de inerție a elementului K, relația precedentă devine

$$\sum_K \bar{\omega}_K \cdot \bar{M}'_{iK} + \sum_K \bar{V}_{CK} \cdot \bar{F}_{iK} = \bar{\omega}_\lambda \cdot \bar{M}_{i\lambda} + \bar{V}_{C\lambda} \cdot \bar{F}_{i\lambda}. \tag{17}$$

Bineînțeles în ecuația (17) se poate înlocui $\bar{M}'_{iK}$ cu cuplul total de inerție.

Se introduc și aici funcțiile de poziție prin utilizarea relațiilor (12) și rezultă după transformări simple, din relația (16),

$$\sum_K \left[B_K (B'_K \omega_\lambda^2 + B_K \varepsilon_\lambda) J_{CK} + \frac{1}{2} B_K^2 \omega_\lambda^2 \frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda}\right] +$$
$$+ \sum_K D_K (D'_K \omega_\lambda^2 + D_K \varepsilon_\lambda) m_K = \varepsilon_\lambda J_{red_0} + \frac{1}{2}\omega_\lambda^2 \frac{dJ_{red\,C\lambda}}{d\varphi_\lambda}, \tag{18}$$

unde s-a notat $J_{red\,0} = J_{red\,C\lambda} + r_\lambda^2 m_\lambda$, r_λ fiind distanța de la axa de rotație la centrul de greutate al manivelei conducătoare λ.

Rezultă că se mai poate scrie, $\frac{dJ_{red\,C\lambda}}{d\varphi_\lambda} = \frac{dJ_{red\,0}}{d\varphi_\lambda}$.

Dacă se grupează termenii în relația (18) se mai poate scrie

$$\frac{1}{2}\omega_\lambda^2 \frac{dJ_{red\,0}}{d\varphi_\lambda} + \varepsilon_\lambda J_{red\,0} = \omega_\lambda^2 \sum_K \left(B_K B'_K J_{CK} + \right. \tag{19}$$

$$\left. + \frac{1}{2} B_K^2 \frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda} + D_K D'_K m_K \right) + \varepsilon_\lambda \sum_K (B_K^2 J_{CK} + D_K^2 m_K).$$

Relația precedentă fiind o identitate în raport cu ω_λ și ε_λ, rezultă

$$J_{red0} = \sum_K (B_K^2 J_{CK} + D_K^2 m_K), \tag{20}$$

$$\frac{dJ_{red\,0}}{d\varphi_\lambda} = 2 \sum_K \left(B_K B'_K J_{CK} + \frac{1}{2} B_K^2 \frac{dJ_{CK}}{d\varphi_\lambda} + D_K D'_K m_K \right). \tag{21}$$

(Relația (21) putea fi dedusă și prin derivarea directă a relației (20)).

Este important de observat după relația (20) că, la fel ca la mecanismele plane, expresia momentului de inerție redus este independentă de cinematica mecanismului, fiind funcție numai de poziția lui.

Primită la 30 II 1969 *Institutul politehnic, Galați*

BIBLIOGRAFIE

1. Mangeron D., Drăgan C., *Aplicarea unei metode tensoriale la studiul cinematic al mecanismului bielă-manivelă spațial*, Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **IV(VIII)**, *1–2*.
2. Orănescu A., *Aplicațiile cinematice ale unei probleme din dinamica mecanismelor*. Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului polititehnic din Galați, 1966.
3. Orănescu A., *Asupra mecanismelor spațiale având gradul de mobilitate egal cu unitatea*. Comunicare prezentată în sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, 1967.
4. Pelecudi Cr., *Bazele analizei mecanismelor*. Ed. Acad. R.S. România, 1967.

SUR LA DYNAMIQUE DES MÉCANISMES SPATIALS

(Résumé)

On établit différentes formes du couple d'inertie des mécanismes spatials, de même que l'expression de l'énergie cinétique et du moment réduit.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

QUELQUES APPLICATIONS DE LA GÉOMÉTRIE REPRÉSENTATIVE PLANE-AXIELLE DANS LA PRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ALGÈBRE VECTORIELLE

PAR

C. HUIU, N. IRIMICIUC et I. IBĂNESCU

Communication présentée lors de la session scientifique de l'Institut Polytechnique de Jassy, le 2—4 Juillet 1970

1. Introduction

Quoique le calcul analytique et opérationel est aujourd'hui en plein développement, on ne peut pas néanmoins ignorer complètement le rôle des méthodes graphiques dans l'activitée de projection des ingénieurs.

Dan cette Note, toute en utilisant une nouvelle idée — développée dans les travaux [2] ... [4] — pour la représentation graphique des objets spatials, on expose un nouvel procédé graphique pour aborder l'algèbre des vecteurs libres. Comme on verra plus trad, ce procédé constituera le fondement d'une nouvelle méthode graphique pour résoudre les problèmes spatials de la mécanique rationnelle et appliquée.

2. Calcul graphique scalaire

Soit

$$\sigma_M = \frac{\nu_M}{q_M}\left(\frac{u_M}{\text{cm}}\right), \quad \sigma_L = \frac{\nu_L}{q_L}\left(\frac{u_L}{\text{cm}}\right), \quad \sigma = \frac{\nu_N}{q_N}\left(\frac{u_N}{\text{cm}}\right) \tag{2.1}$$

les échelles introduites pour représenter les grandeurs physiques $M, L, N, \ldots$ ..., à l'aide des segments représentatifs $l_M, l_L, l_N, \ldots$:

$$M = \sigma_M l_M, \qquad L = \sigma_L l_L, \qquad N = \sigma_N l_N, \ldots, \tag{2.2}$$

où ν_M, ν_L, ν_N, ... désignent les nombres d'unités de mésure u_M, u_L, u_N, ... des grandeurs mentionnées représentées par q_M, q_L, q_N, ... centimètres.

Les opérations algébriques entre les grandeurs L, M, M, ... se réduisent alors aux mêmes opérations effectuées avec les segments représentatifs.

On établit ainsi les régles pour effectuer les constructions graphiques qui déterminent la somme:

$$M = \sum_{\mu} M_{\mu} = \sigma_M l_M ; \tag{2.3}$$

la différence:

$$M = M_1 - M_2 = \sigma_M l_M ; \tag{2.4}$$

le produit entre deux grandeurs M et L (fig. 1 *a* et 1 *b*):

$$P = ML = \sigma_P l_P , \tag{2.5}$$

avec

$$\sigma_P = \sigma_M \sigma_L (1\text{ cm}) \left(\frac{u_M u_L}{\text{cm}} \right) ; \tag{2.6}$$

le produit entre trois grandeurs L, M et N (fig. 2)

$$P = L M N = \sigma_P l_P , \tag{2.7}$$

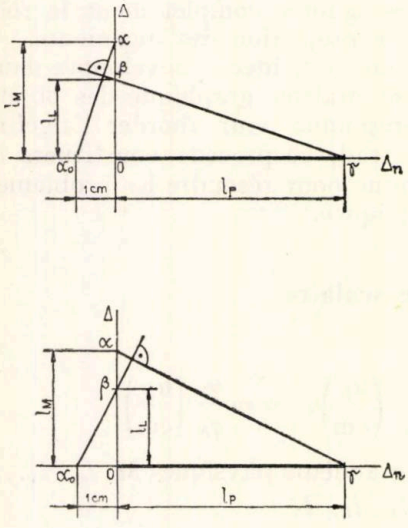


Fig. 1

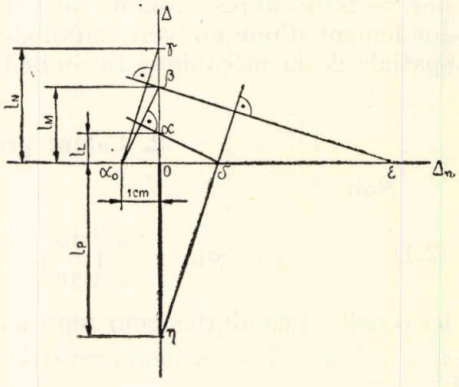


Fig. 2

avec

$$\sigma_P = \sigma_L \sigma_M \sigma_N \ (1 \text{ cm})^2 \left(\frac{u_L u_M u_N}{\text{cm}} \right) \tag{2.8}$$

et le quotient entre deux grandeurs L et M (fig.3) :

$$C = \frac{L}{M} = \sigma_C l_C, \tag{2.9}$$

avec

$$\sigma_C = \frac{\sigma_L}{\sigma_M} \ \frac{1}{1 \text{ cm}} \ \left(\frac{u_L}{u_M} \middle| \text{cm} \right). \tag{2.10}$$

La fig. 4 présente ensuite les constructions graphiques qui déterminent a puissance d'un ordre quelquonque n de la grandeur M :

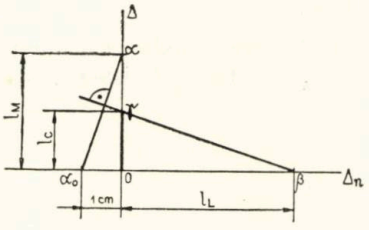


Fig. 3

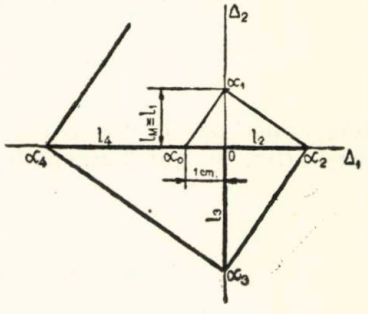


Fig. 4

$$P_n = (M)^n = \sigma_n l_n, \tag{2.11}$$

avec

$$\sigma_n = \sigma_M^n \ (1 \text{ cm})^{n-1} \left(\frac{u_M^n}{\text{cm}} \right), \tag{2.12}$$

pendant que dans la fig. 5 est présentée la construction qui détermine la racine

$$R = \sqrt{M} = \sigma_R l_R, \tag{2.13}$$

avec

$$\sigma_R = \frac{\sqrt{\sigma_M}}{\sqrt{1 \text{ cm}}} \left(\frac{\sqrt{u_M}}{\text{cm}} \right). \tag{2.14}$$

3. Calcul vectoriel graphique

Tout en introduisant des échelles pour représenter les grandeurs physiques vectorielles $\bar{V}$, $\bar{\Omega}$, $\bar{R}$, ..., par des vecteurs $\bar{v}$, $\bar{\omega}$, $\bar{r}$, ...

$$\bar{V} = \sigma_V \bar{v}, \quad \bar{\Omega} = \sigma_\Omega \bar{\omega}, \quad \bar{R} = \sigma_R \bar{r}, \ldots, \tag{3.1}$$

avec

$$\sigma_V = \frac{\nu_V}{q_V}\left(\frac{u_V}{\text{cm}}\right), \quad \sigma_\Omega = \frac{\nu_\Omega}{q_\Omega}\left(\frac{u_\Omega}{\text{cm}}\right), \quad \sigma_R = \frac{\nu_R}{q_R}\left(\frac{u_R}{\text{cm}}\right), \tag{3.2}$$

et en décomposant tous les vecteurs en deux composantes orthogonales, une dans le *plan de la représentation*, Π, et l'autre d'après *l'axe de la représentation*, [2] ... [4], l'axe Δ étant normale au plan Π et rabattue dans ce plan, on établit les constructions graphiques pour effectuer les opérations algébriques suivantes entre les grandeurs représentables par des vecteurs libres :

1. La somme vectorielle :

$$\bar{V} = \sum_{\mu=1}^{m} \bar{V}_\mu = \sigma_V \sum_{\mu=1}^{m} \bar{v}_\mu \tag{3.3}$$

est déterminée par la construction d'une ligne vectorielle et d'un polygon vectoriel (fig. 6), qui donnent les deux composantes *planes-axielles* :

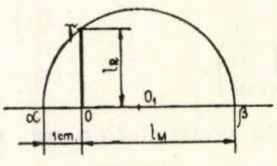


Fig. 5

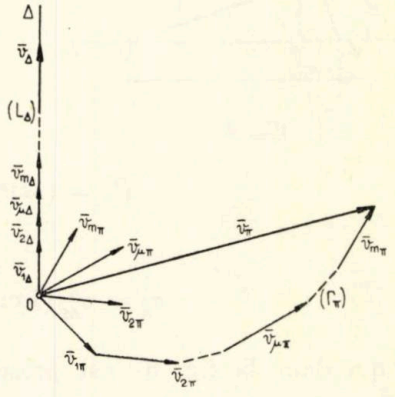


Fig. 6

$$\bar{V}_\Delta = \sigma_V \sum_{\mu} \bar{v}_{\mu_\Delta} \tag{3.4}$$

et

$$\bar{V}_\Pi = \sigma_V \sum_{\mu} \bar{v}_{\mu_\Pi}. \tag{3.5}$$

Dans les fig. 7 et 8 sont indiquées les constructions graphiques pour déterminer les composantes d'un vecteur $\bar{v} = \bar{v}_\Delta + \bar{v}_\Pi$ d'après deux — dans le plan — et trois — dans l'espace — directions Δ_{v_ν} qui sont déterminées par leurs traces $\Delta^*_{v_\Pi}$, sur le plan Π et par les angles γ_ν formées avec l'axe Δ.

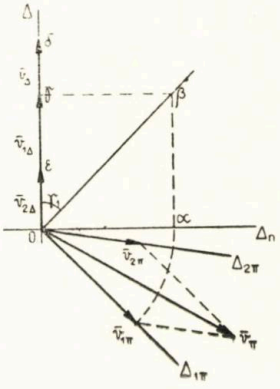


Fig. 7

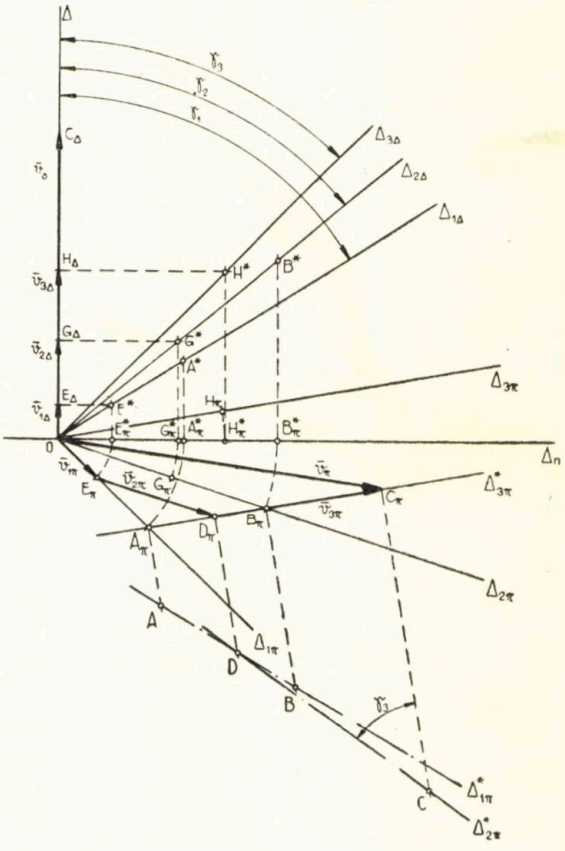


Fig. 8

Les constructions qui sont présentées dans la fig. 6 sont aussi applicables à la détermination de la différence

$$\bar{V} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 = \sigma_V \bar{v} = \sigma_V(\bar{v}_\Delta + \bar{v}_\Pi), \tag{3.6}$$

avec

$$\bar{v}_\Delta = \bar{v}_{1_\Delta} - \bar{v}_{2_\Delta}, \quad \bar{v}_\Pi = \bar{v}_{1_\Pi} - \bar{v}_{2_\Pi}. \tag{3.7}$$

2. Le produit scalaire entre deux grandeurs plysique vectorielles : $\overline{\Omega} = \sigma_\Omega \overline{\omega}$ et $\overline{R} = \sigma_R \overline{r}$ est donné par la relation

$$M = \overline{\Omega}\overline{R} = \sigma_M l_M, \tag{3.8}$$

avec

$$\sigma_M = \sigma_\Omega \sigma_R \ 1\,\text{cm} \left(\frac{u_\Omega u_R}{\text{cm}}\right), \tag{3.9}$$

où le segment représentatif l_M, satisfaisant la relation

$$l_M \ 1\,\text{cm} = (l_\Delta + l_\Pi) \ 1\,\text{cm} = \overline{\omega}_\Delta \overline{r}_\Delta + \overline{\omega}_\Pi \overline{r}_\Pi, \tag{3.10}$$

est obtenu comme on voit dans la fig. 9.

Les constructions indiquées dans la fig. 10 permettent aussi d'obtenir

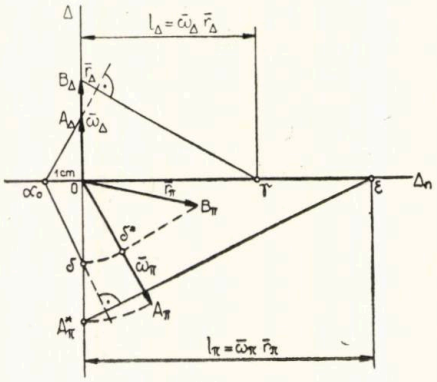


Fig. 9

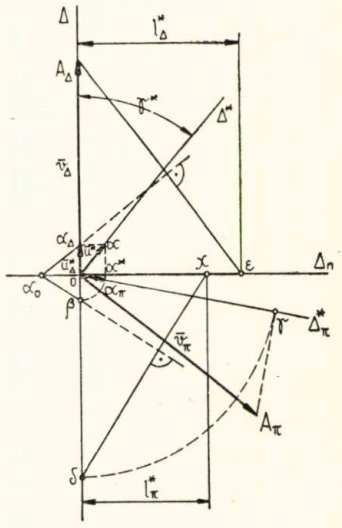


Fig. 10

la projection d'une grandeur vectorielle $\overline{V} = \sigma_V \overline{v}$ sur une axe Δ^*, déterminée par sa trace Δ_Π^* sur le plan Π et par l'angle γ^* formé avec l'axe Δ :

$$V_\Delta^* = \sigma_V l_V^* = \sigma_V (l_\Delta^* + l_\Pi^*). \tag{3.11}$$

3. Le produit vectoriel entre deux grandeurs physiques vectorielles $\overline{\Omega}$ et $\overline{R}$:

(3.12) $$\bar{P} = \bar{\Omega} \times \bar{R} = \sigma_P \bar{p} = \sigma_P(\bar{p}_\Delta + \bar{p}_\Pi),$$

avec

(3.13) $$\sigma_P = \sigma_\Omega \sigma_R \ 1\text{ cm} \left(\frac{u_\Omega u_R}{\text{cm}}\right),$$

et

(3.14) $$\bar{p}_\Delta \ 1\text{ cm} = \bar{\omega}_\Pi \times \bar{r}_\Pi, \quad \bar{p}_\Pi \ 1\text{ cm} = \bar{\omega}_\Delta \times \bar{r}_\Pi + \bar{\omega}_\Pi \times \bar{r}_\Delta,$$

est déterminé à l'aide des constructions graphiques présentées dans les fig. 11 et 12.

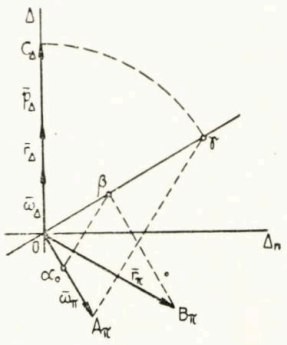


Fig. 11

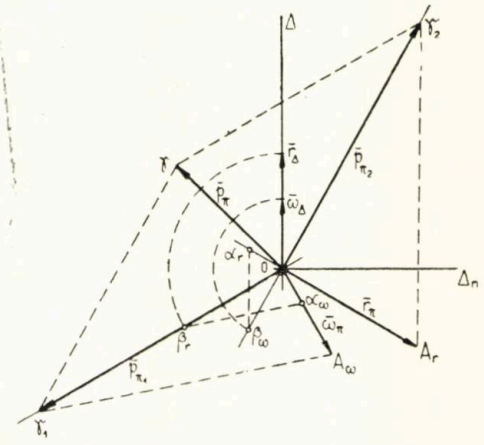


Fig. 12

4. Le produit mixte entre les grandeurs vectorielles $\bar{V}$, $\bar{\Omega}$ et $\bar{R}$:

(3.15) $$M = \bar{V}(\bar{\Omega} \times \bar{R}) = \sigma_M l_M = \sigma_M(l_\omega + l_v + l_r),$$

où

(3.16) $$\sigma_M = \sigma_V \sigma_\Omega \sigma_R \ (1\text{ cm})^2 \left(\frac{u_V u_\Omega u_R}{\text{cm}}\right)$$

et l_ω, l_v, l_r satisfont les relations :

(3.17) $$\begin{cases} l_\omega (1\text{ cm})^2 = \bar{\omega}_\Pi \ (\bar{r}_\Pi \times \bar{v}_\Delta), \\ l_v \ (1\text{ cm})^2 = \bar{v}_\Pi \ (\bar{\omega}_\Pi \times \bar{r}_\Delta), \\ l_r \ (1\text{ cm})^2 = \bar{r}_\Pi \ (\bar{v}_\Pi \times \bar{\omega}_\Delta), \end{cases}$$

est déterminé par les constructions indiqueés dans les fig. 13 et 14.

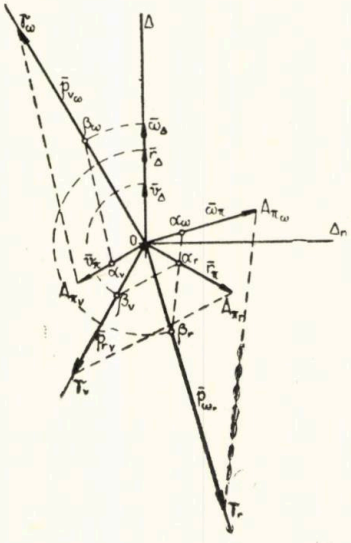


Fig. 13

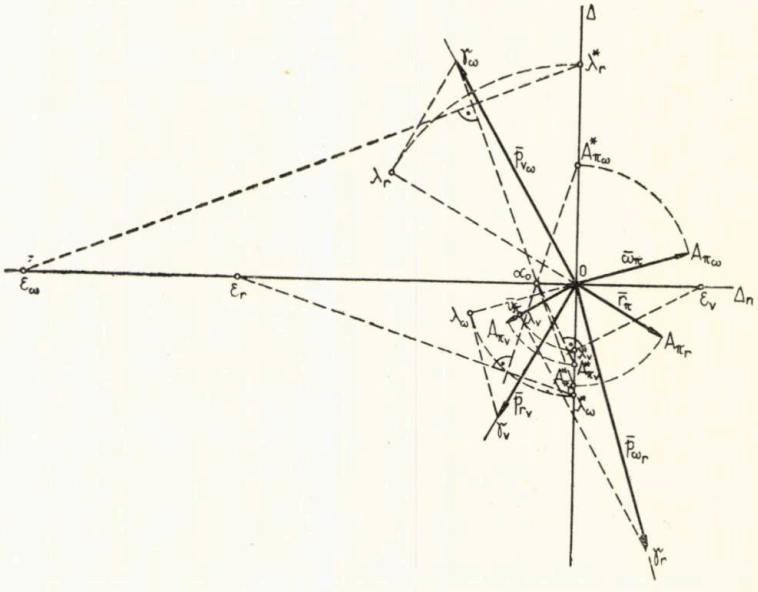


Fig. 14

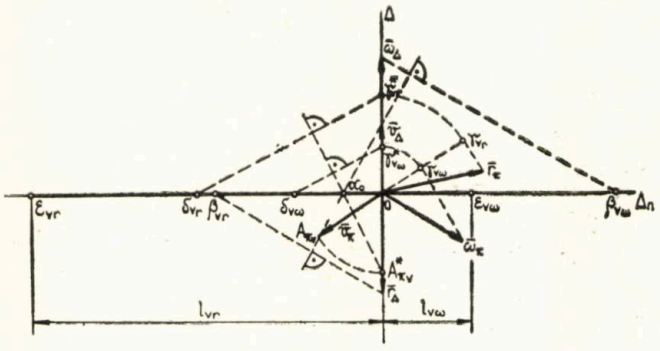


Fig. 15

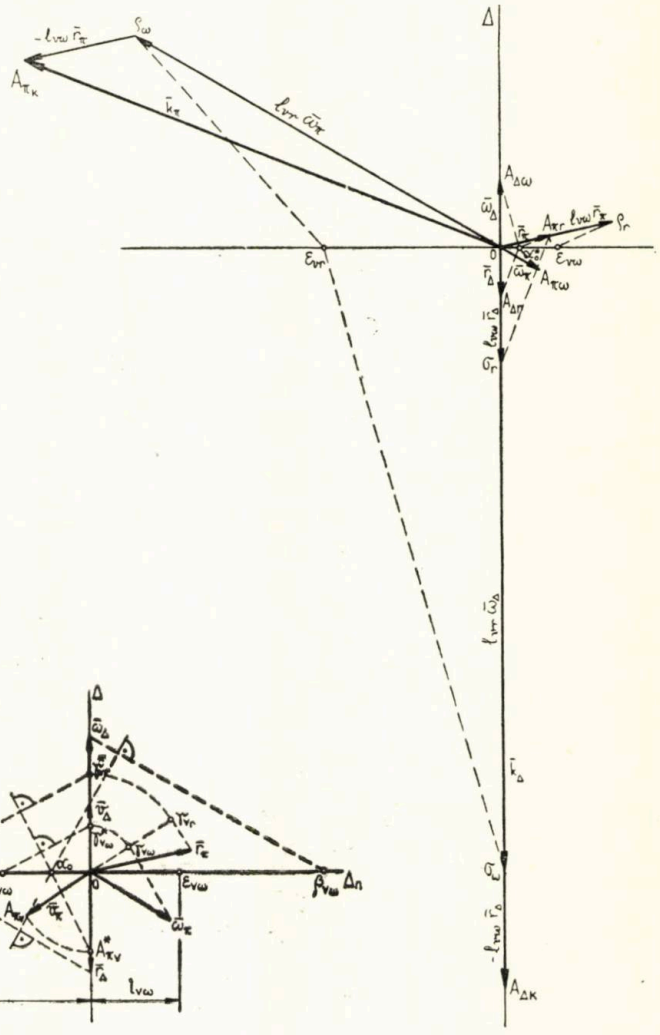


Fig. 16

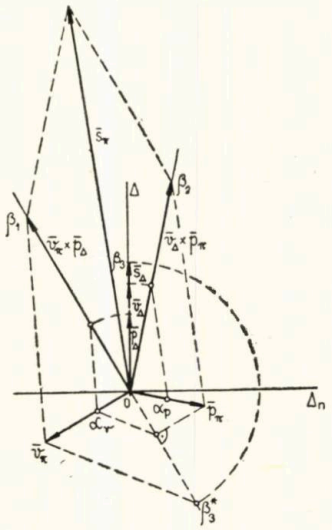


Fig. 17

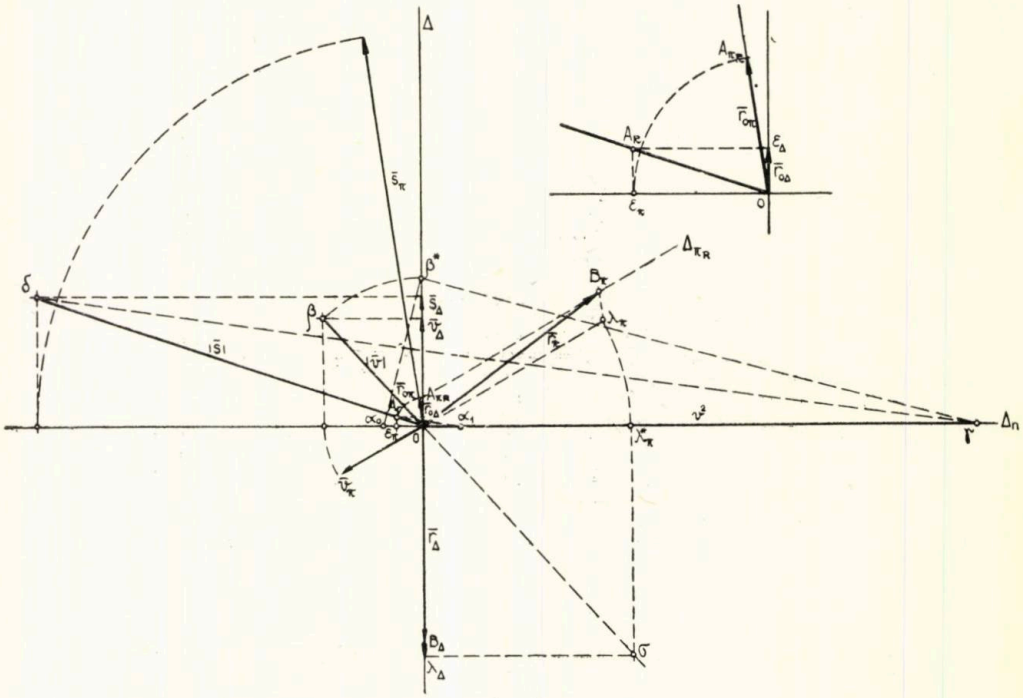


Fig. 18

5. Le produit double-vectoriel:

$$\bar{K} = \bar{V} \times (\bar{\Omega} \times \bar{R}) = \sigma_K \bar{k} = \sigma_K (\bar{k}_\Delta + \bar{k}_\Pi), \tag{3.18}$$

où

$$\sigma_K = \sigma_V \sigma_\Omega \sigma_R \, (1\,\text{cm})^2 \left(\frac{u_V \, u_\Omega \, u_R}{\text{cm}} \right), \tag{3.19}$$

est déterminé à l'aide des constructions qu'on peut voir dans les fig. 15 et 16, les vecteurs $\bar{k}_\Delta$ et $\bar{k}_\Pi$ satisfaisant les relations

$$\begin{cases} \bar{k}_\Delta \; 1\,\text{cm} = l_{v_r} \, \bar{\omega}_\Delta - l_{v_\omega} \bar{r}_\Delta \,, \\ \bar{k}_\Pi \; 1\,\text{cm} = l_{v_r} \, \bar{\omega}_\Pi - l_{v_\omega} \bar{r}_\Pi \,, \end{cases} \tag{3.20}$$

avec:

$$\begin{cases} l_{v_r} \, 1\,\text{cm} = \bar{v}_\Delta \, \bar{r}_\Delta + \bar{v}_\Pi \, r_\Pi, \\ l_{v_\omega} \, 1\,\text{cm} = \bar{v}_\Delta \, \bar{\omega}_\Delta + \bar{v}_\Pi \, \bar{\omega}_\Pi \,. \end{cases} \tag{3.21}$$

6. Les fig. 17 et 18 indiquent la résolution graphique de l'équation vectorielle

$$\bar{R} \times \bar{V} = \bar{P}, \tag{3.22}$$

la grandeur inconnue $\bar{R}$ étant donnée par la relation:

$$\bar{R} = \sigma_R (\bar{r}_0 + \mu \bar{v}) = \sigma_R [(\bar{r}_{0_\Delta} + \mu \bar{v}_\Delta) + (\bar{r}_{0_\Pi} + \mu \bar{v}_\Pi)], \tag{3.23}$$

avec

$$\sigma_R = \frac{\sigma_P}{\sigma_V} \, \frac{1}{\text{cm}} \left(\frac{u_P}{u_V} \text{cm} \right) \tag{3.24}$$

et

$$\bar{r}_0 = \frac{\bar{s}}{l} \, 1\,\text{cm} = \frac{\bar{v} \times \bar{p}}{\bar{v}^2} \, 1\,\text{cm} = \left[\frac{\bar{v}_\Pi \times \bar{p}_\Pi}{\bar{v}^2} + \frac{\bar{v}_\Pi \times \bar{p}_\Delta + \bar{v}_\Delta \times \bar{p}_\Pi}{\bar{v}^2} \right] 1\,\text{cm}, \tag{3.25}$$

$\bar{p}$ et $\bar{v}$ étant les vecteurs représentatifs des grandeurs vectorielles $\bar{V}$ et $\bar{P}$.

4. Conclusions

1. Les procédés graphiques élaborés dans cette Note sont basés sur les plus simples constructions graphiques — seulement des droites parallèles et normales — ce qui rend la méthode très exacte et expéditive.

2. La méthode élaborée permet une présentation unitaire et systématique du calcul graphique, scalaire et vectoriel, qui peut ainsi devenir un instrument très commode pour aborder les problèmes spatials de la mécanique théorique et appliquée.

3. L'introduction des échelles de représentation pour chaqune des opérations graphiques présentées dans la Note, rend la méthode très utile aux ingénieurs et aux tehniciens.

Institut Polytehnique, Jassy,
Chaire de Géometrie descriptive
et
Chaire de Mécanique théorique

BIBLIOGRAPHIE

1. Irimiciuc N., *Metoda coordonatelor vectoriale cilindrice în prezentarea grafică a algebrei vectoriale spațiale.* Bul. Inst. polit. Iași, 1957, **VI (VII)**, *3—4.*
2. Irimiciuc N., Huiu C., Rusu I., *Asupra bazelor unei geometrii reprezentative plan-axiale.* Bul. Inst. polit. Iași, 1962, **VIII (XII)**, *1—2.*
3. Huiu C., Irimiciuc N., Rusu I., Tașcă Gr., *O nouă metodă grafică de rezolvare a problemelor metrice.* Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX (XIII)**, *1—2.*
4. Rusu I., Huiu C., Irimiciuc N., Tașcă Gr., *Secțiuni plane și intersecții de corpuri geometrice în geometria reprezentativă plan-axială.* Bul. Inst. polit. Iași, 1963, **IX (XIII)**, *3—4.*

UNELE APLICAȚII ALE GEOMETRIEI REPREZENTATIVE PLAN-AXIALE ÎN PREZENTAREA GRAFICĂ A ALGEBREI VECTORIALE

(Rezumat)

Plecînd de la noțiunile de componente *plan-axiale* ale unui vector liber, definite în sensul ideilor geometriei reprezentative plan-axiale elaborată de o parte din autori, se prezintă o metodă foarte simplă ce permite tratarea grafică unitară și sistematică a tuturor problemelor de algebra vectorilor liberi, interesînd mecanica teoretică și aplicată.

Introducerea, pentru fiecare operație algebrică în parte, a scărilor de reprezentare a mărimilor scalare și vectoriale prin segmente și vectori reprezentativi face metoda deosebit de utilă în practica inginerească.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D, C. 532.53

ON THE FLOW OF THE ARTESIAN WATERS IN LIMITED DOMAINS

BY

SORIN GOGONEA

1. Introduction

In this paper we shall study the plane steady horizontal flow of artesian waters into a limited homogeneous porous medium which is bounded by two eccentric semicircles (Fig. 1). We assume that this flow is due to the presence of some perfect wells in the domain $\mathcal{D}$ of the motion. The boundary Γ of $\mathcal{D}$ will be considered either a supply contour or it has a supply part and an impervious one.

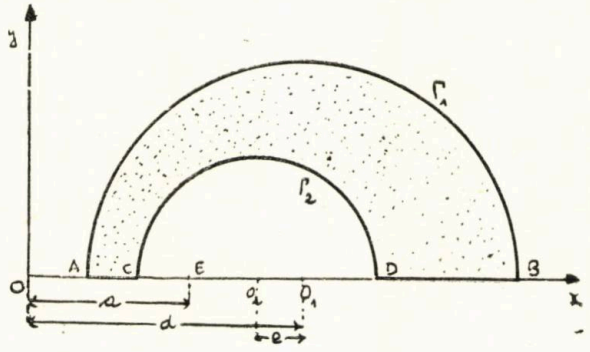


Fig. 1

It is well known (e.g. [1]) that if the porous medium is a homogeneous one, and the Darcy's law is supposed to be valid, the problem ammounts from the mathematical point of view to the determination of an analytic function $f(z) = \varphi(x, y) + i\,\psi(x, y)$, of the complex variable $z = x + iy$, defined in $\mathcal{D}$, which satisfies the following conditions: $f(z)$ is a regular func-

tion everywhere in $\mathcal{D}$, excepting the points z_s, the affixes of the centers of the circular wells γ_s, which have δ_s $(s = 1,2, \ldots,n)$ as radii. The behaviour of the $f(z)$ in the neighbourhood of these points is

$$f(z) = -\frac{q_s}{2\pi} \ln (z - z_s) + \text{regular terms}, \tag{1}$$

$$\varphi = 0, \tag{2}$$

on the permeable part of the Γ,

$$\psi = 0 \tag{3}$$

on the impervious part of the Γ,

$$\varphi = k H_s \quad \text{on} \quad \gamma_s, \tag{4}$$

where $q_s > 0$ is the discharge of the well γ_s, k — the filtration coefficient and $H_s > 0$, the difference between the level of the fluid in contact with the supply contour, and the level of the fluid in the well γ_s.

As usually, in order to avoid a problem relative to a multiple connected domain, the conditions (4) are used only for the determination of the discharges, as soon as the solution satisfying the other conditions is known.

We take the system of cartesian coordinates in the z plane as in Fig. 1, assuming that R_1 and R_2 $(R_1 > R_2)$ the radii of both semicircles, as well as the eccentricity e are given. The distance $OO_1 = d$, between the origin of the system xOy and the center of the big circle are unknown from the very beginning.

Let us do the transformation

$$Z = X + \mathrm{i}\, Y = \ln \frac{z - a}{z + a}, \tag{5}$$

where a is a real positive number, the logarithm taking positive values for $z = x > a$, in the plane having a straight cut between the $z = \pm a$ points. A similar transformation has been used by St . I. G h e o r g h i t z a, [2], in the study of Poiseuille flows through pipes having as cross-section the domain included between two eccentric circles.

If we denote $\alpha = \left| \dfrac{x - a}{x + a} \right|$, $X = \ln \alpha$, the curves $\alpha = \text{const}$ are circles having their centers on the real axis, in the points of abscissa ω_a, and also the radii R_a, where

$$\omega_a = a\,(1 + \alpha^2)\,(1 - \alpha^2)^{-1}, \quad R_a = 2a\alpha(1 - \alpha^2)^{-1}. \tag{6}$$

Let us suppose that on the semicircle $AB\,(\Gamma_1)$ $\alpha = \alpha_1$, and on the semicercle $CD\,(\Gamma_2)$ $\alpha = \alpha_2$. Then it follows

$$(7) \qquad d = \frac{R_1^2 - R_2^2 + e^2}{2e}, \qquad a = \left[\left(\frac{R_1^2 - R_2^2 + e^2}{2} \right)^2 - R_1^2 \right]^{1/2},$$

$$(8) \qquad \alpha_1 = \frac{a - d + R_1}{a + d - R_1}, \qquad \alpha_2 = \frac{a - d + R_2 + e}{a + d - R_2 - e},$$

and it easy to see that $\alpha_j \in (0,1)$, $j = 1,2$, and $\alpha_1 > \alpha_2$.

The relations (7) determine the position of the domain $\mathcal{D}$ in the physical plane, and the bipolar coordinates system respectively, but the relations (8) determine the images in the Z plane of the Γ_1 and Γ_2. From the relations (6), (7), (8) it is easy to prove that the point E always lies on the segment CD, namely outside of $\mathcal{D} + \Gamma$.

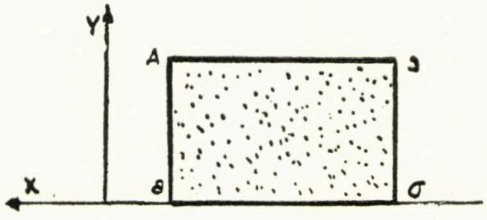


Fig. 2

Taking into account the choosed branch of the logarithm, it follows that the image in the Z plane of $\mathcal{D}$ domain will be the interior of the rectangle shown in Fig. 2, having their vertices in the points $A(X_1, \pi)$, $B(X_1,0)$, $C(X_2, \pi)$, $D(X_2, 0)$, where $X_j = \ln \alpha_j$ $(j = 1,2)$.

2. The Motion in the Case of a Supply Contour

We will assume in this paragraph that Γ is a fully supply contour. Let us represent the rectangle shown in Fig. 2 on the upper half-plane of the variable $\zeta = \xi + i\eta$, so that the origin of the two planes should be in correspondence, and with points A and B corresponding to points having the abscissa 1 and $\varkappa^{-1}$ respectively where $\varkappa \in (0, 1)$. Effecting a translation and then using the Schwarz-Christoffel's formula we obtain

$$(9) \qquad \zeta = \operatorname{sn}\left[\frac{K}{\lambda_1} \left(\ln \frac{z - a}{z + a} - \lambda_2 \right) \right],$$

$$(10) \qquad \lambda_1 = \frac{1}{2}(X_1 - X_2), \quad \lambda_2 = \frac{1}{2}(X_1 + X_2),$$

$$\frac{K}{K'} = \frac{\lambda_1}{\pi}, \tag{11}$$

where K and K' are the complete elliptic integrals of the first kind with the modulus $\varkappa$ and $\varkappa' = \sqrt{1-\varkappa^2}$ respectively, and sn means the Jacobian elliptic function. The images of the centers of the wells will be $\zeta_s = \xi_s + i\,\eta_s = \zeta(z_s)$.

The complex potential in the ζ plane is well-known, namely

$$f(\zeta) = \frac{1}{2\pi}\sum_{s=1}^{n} q_s \ln\frac{\zeta - \overline{\zeta}_s}{\zeta - \zeta_s}. \tag{12}$$

The complex potential in the physical plane results from (9) and (12). The same relations give us the complex velocity:

$$w(z) = \frac{df}{dz} = -\sum_{s=1}^{n} \frac{2q_s i}{\pi}\,\frac{aK\,\mathcal{I}m\{\Omega_0\}}{\lambda_1}\,\frac{\mathrm{cn}\,\Omega\,\mathrm{dn}\,\Omega}{(\mathrm{sn}\Omega - \mathrm{sn}\,\Omega_0)(\mathrm{sn}\,\Omega - \overline{\mathrm{sn}\,\Omega_0})(z^2 - a^2)}, \tag{13}$$

where

$$\Omega(z) = \frac{K}{\lambda_1}\left(\ln\frac{z-a}{z+a} - \lambda_2\right), \quad \Omega_0 = \Omega(z_0), \tag{14}$$

and cn and dn means also Jacobian elliptic functions.

Using the above relations, we can prove, without any difficulty, that $w(z)$ is bounded everywhere in $\mathcal{D}$, excepting z_s points, where it posseses the appropriate singularities. Moreover, it vanishes in the angular points, corresponding to $\zeta = \pm 1$, and $\zeta = \pm \varkappa^{-1}$. This result agrees with the general theory of the plane steady flows in porous media, since the angles between the supply contours in these point are $\pi/2$.

In order to determine the discharge of the wells, it is known that we can write with a good approximation that $\varphi = kH_s$ only in a certain point of γ_s. Let us assume that in $\mathcal{D}$ there is only one well having the center at z_0, and the radius δ. Then the discharge may be calculated using the formula [3]

$$q = \frac{2\pi kH}{\ln(|A|\delta_1)^{-1}}, \tag{15}$$

where

$$\delta_1 = \delta\left|\frac{d\zeta}{dz}\right|_{z=z_0} \tag{16}$$

and A is a constant which appears in the developement of $f(\zeta)$ in the neighbourhood of $\zeta_0 = \zeta(z_0)$.

$$(17) \qquad f(\zeta) = -\frac{q}{2\pi} \ln A(\zeta - \zeta_0) + A_1(\zeta - \zeta_0) + A_2(\zeta - \zeta_0)^2 + \dots$$

Then from (9) and (12) it follows

$$(18) \qquad q = \frac{2\pi kH}{\ln \dfrac{|\lambda_1 \mathcal{I}m\{\Omega_0\}(z_0^2 - a^2)|}{\delta a K |\operatorname{cn}\Omega_0 \operatorname{dn}\Omega_0|}}.$$

Whe shall give an example of the above considerations, supposing namely that $R_1 = R$, $R_2 = \frac{R}{10}$, $e = \frac{R}{2}$, $\delta = \frac{R}{100}$, and $z_0 = d + \mathrm{i}\frac{R}{2}$.

Using the tables in [4] and [5] we obtain $\lambda_1 = 1.01$, $\varkappa = 0.03$, $K = 1.571$, and the formula (18) gives us

$$(19) \qquad q_1 = 0.505\ \pi kH\ .$$

It is interesting to compare this result with the discharge in the case where the domain of the flow is a complet semicircle.

Let $|z| \leqslant R$, $y > 0$, be this semicircle and z_0 the center of the well. According to the general expression stated in [1] we have

$$(20) \qquad f(z) = \frac{q}{2\pi} \ln G(z, z_0),$$

where $G(z, z_0)$ is the Green's function of the domain. Taking into account the expression of this function [6] and assuming that $z_0 = \frac{R}{2}\mathrm{i}$, we obtain

$$(21) \qquad f(z) = \frac{q}{2\pi} \ln\left(\frac{2z + R\mathrm{i}}{2z - R\mathrm{i}} \frac{2R + \mathrm{i}z}{2R - \mathrm{i}z}\right).$$

Using the relations (15), (16), (17), (21) where now $\zeta(z) = z$ we find that

$$(22) \qquad q_2 = 0.489\ \pi kH\ .$$

This discharge is smaller than q_1, therefore in agreement with the physical image of the phenomenon.

3. The Case of a Partial Permeable Boundary

Now let us consider that the segment AC is a impervious one. By means of the relation (9), in which we will denote $\zeta = \zeta_2$, the problem is tansposed in the domain $\mathcal{I}m\,\zeta_2 > 0$. The image of the supply contour will be the segment $(-\varkappa^{-1}, \varkappa^{-1})$. Using the transformations

$$\zeta_3 = \ln \frac{\zeta_2 - \varkappa^{-1}}{\zeta_2 + \varkappa^{-1}}, \quad \zeta = \zeta_3 - i\pi, \tag{23}$$

we obtain the strip $\xi \in (-\infty, \infty)$, $\eta \in (-\pi, 0)$, where the real axis corresponds to the supply contour. In this domain the complex potential may be obtained from the formula (32) of [3], namely

$$f(\zeta) = \frac{q}{2\pi} \ln \frac{\operatorname{th} \frac{1}{4}(\zeta - \overline{\zeta}_0)}{\operatorname{th} \frac{1}{4}(\zeta - \zeta_0)}. \tag{24}$$

From the previous relations we obtain the relation between the flow plane and the ζ plane in the form

$$\zeta = \ln \frac{\operatorname{sn}\Omega - \varkappa^{-1}}{\operatorname{sn}\Omega + \varkappa^{-1}} - i\pi, \tag{25}$$

where Ω is given by (14).

From (24) and (25) we can find the complex velocity. Without transcribing its expression, because it is quite long, we will mention that it is easy to prove, as in the previous case, that this velocity vanishes in the points B and D. But unlike this case, when z tends to the affixes of the points A and C, w tends to a finite limit different of zero. This result is natural, taking into account that the angles between the supply arcs and the impervious one are $\pi/2$.

În order to calculate the discharge of the well, we will use (15) and (16). Since $A = [4 \operatorname{tg}(\eta_0/2)]^{-1}$, [3], we get

$$q = \frac{2\pi k H}{\ln \dfrac{|[\lambda_1 \operatorname{tg}(\eta_0/2)](z_0^2 - a^2)(\varkappa^2 \operatorname{sn}^2\Omega_0 - 1)|}{\varkappa \delta a K |\operatorname{cn}\Omega_0 \operatorname{dn}\Omega_0|}}, \tag{26}$$

where $\eta_0 = \mathcal{I}m\{\zeta(z_0)\}$.

If we apply this relation to the numerical example of the previous paragraph, we obtain

$$q_3 = 0.496\, \pi k H. \tag{27}$$

The case where the segment BD is a impervious one, can be reduced to the previous case, if we effect an inversion with respect to the origin in the ζ_2 plane.

4. The Case where a Semicircle is Impervious

We shall assume in this paragraph that one of the smicircles is impervious. In order to fix the ideas, let AB be this semicircle. Using (5) we obtain in the Z plane the rectangle shown in Fig. 2, where the segment AB corresponds to the impervious arc. Let us map this rectangle on the half-plane $\mathcal{I}m\,\zeta_2 > 0$, with the correspondence $D \leftrightarrow 1$, $B \leftrightarrow \varkappa^{-1}$, $R \leftrightarrow 0$, where $\varkappa \in (0,1)$ and R is the mid-point of CD. Using a translation and the Schwarz-Christoffel's formula we get

$$\zeta_2 = \operatorname{sn}\left\{\frac{2ik}{\pi}\left[\left(\ln\frac{z-a}{z+a} - X_1\right) - \left(\mu + i\frac{\pi}{2}\right)\right]\right\}, \tag{28}$$

where

$$\mu = X_2 - X_1\,, \quad \frac{K}{K'} = -\frac{\pi}{2\mu}\,. \tag{29}$$

Using then the transformations (23), we get in the ζ plane the same strip of the previous paragraph, and consequently the complex potential is given by (24). The relation between the two planes, z and ζ, will be given by (25) where

$$\Omega = \frac{2iK}{\pi}\left[\ln\left(\frac{z-a}{z+a} - X_1\right) - \left(\mu + i\frac{\pi}{2}\right)\right]. \tag{30}$$

In order to obtain the discharge we must use the relations (15) and (16), and after some simple calculations we find that

$$q = \frac{2\pi kH}{\ln\dfrac{\pi\varkappa\,|\,z_0^2 - a^2\,||\,\operatorname{sn}^2\Omega_0 - \varkappa^{-2}\,||\,\operatorname{tg}(\eta_0/2)|}{2\delta aK\,|\,\operatorname{cn}\Omega_0\operatorname{dn}\Omega_0\,|}}\,, \tag{31}$$

where $\Omega_0 = \Omega_0(z_0)$ is given by (30).

Using the results of this paragraph it will be easy to study the case where the complete boundary of $\mathcal{D}$, excepting the semicircle CD is impervious. By the transformation (28) we obtain that the segment $(-1, 1)$ is the image of this semicircle in the ζ_2 plane. Then by

$$\zeta_3 = \ln\frac{\zeta_2 - 1}{\zeta_2 + 1}\,, \quad \zeta = \zeta_3 - i\,\pi, \tag{32}$$

we get again a strip where the complex potential (24) is valid. The relation $z = z(\zeta)$ will be now

$$\zeta = \ln\frac{\operatorname{sn}\Omega - 1}{\operatorname{sn}\Omega + 1} - i\,\pi\,, \tag{33}$$

where Ω is given by (30), and for the discharge we find the expression

$$q = \frac{2\pi kH}{\ln \dfrac{\pi |z_0^2 - a^2| \, |\mathrm{sn}^2\Omega_0 - 1| \, |\mathrm{tg}(\eta_0/2)|}{2\delta a K \, |\mathrm{cn}\Omega_0 \, \mathrm{dn}\Omega_0|}}. \tag{34}$$

Comparing this expression with (31) it is easy to see (since $\varkappa < 1$) that the discharge given by (34) is smaller, what it should to be expected.

Finally let us mention, that the above metods may be readely adapted when the impervious section occupies any position on the Γ, provided that it entirely covers one or many components of Γ (the arcs Γ_1, Γ_2 and the segments AC, BD).

The case when this section occupies a certain position, may be analogously studied, but we must use many intermediary conformal mappings.

Received the 5 I 1968

Academy of the Socialist Republic of Romania,
Institute of Mathematics, Bucharest

REFERENCES

1. Gheorghiţă Şt. I., *Metode matematice în hidrogazodinamica subterană.* Buc., 1966.
2. Gheorghiţă Şt. I., *Două aplicaţii ale coordonatelor bipolare în hidrodinamica fluidelor vîscoase.* Gazet. Mat.—Fiz., ser. *A*, 1954, *4*, p. 145.
3. Gogonea S., *Sur les mouvements dans les milieux poreux en présence d'une classe de frontières d'alimentation.* Journal de Mécanique, 1966, **5**, *3*, pp. 309—321.
4. Oberhettinger F., Magnus W., *Andwendung der elliptischen Funktionen in Physik und Technik.* Berlin, 1949.
5. Кельсон Скорняков Ф. Б., *Фильтрация в однородной среде.* Москва, 1949.
6. Iacob C., *Introduction mathématique à la mécanique des fluides.* Bucarest—Paris, 1959.

ASUPRA MIŞCĂRII APELOR ARTEZIENE ÎN DOMENII MĂRGINITE

(Rezumat)

Se studiază mişcarea plană a apelor arteziene în domenii de forma celui din fig. 1, considerînd că frontiera domeniului este sau în întregime contur de alimentare, sau conţine o porţiune impermeabilă. Se găseşte de fiecare dată expresia potenţialului complex, precum şi debitul puţului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 620.17

CERCETĂRI PENTRU STABILIREA SOLUŢIEI OPTIME DE CONSOLIDARE A ŞASIULUI VAGONULUI TIP IS. 482949 ÎN VEDEREA DOTĂRII ACESTUIA CU CUPLĂ AUTOMATĂ

DE

D. R. MOCANU, M. BUGA, MARIA PINTILIE, VALERIAN PALIHOVICI şi TEODOR ROGOZ

1. În vederea înlocuirii tampoanelor prin cuplă automată centrală la vagoanele din parcul CFR, pentru început s-a studiat repartiţia eforturilor unitare în şasiul vagonului tip Is. 482949 (fig. 1) pentru a se stabili soluţia optimă de consolidare în noua variantă de transmitere a sarcinii.

Repartiţia eforturilor în elementele şasiului vagonului s-a determinat atît pe cale experimentală cît şi prin calcul.

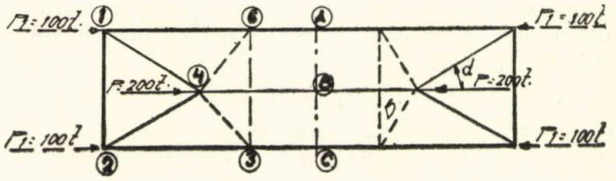


Fig. 1

2. Pe cale experimentală s-a utilizat metoda tensometriei electrice folosindu-se pentru măsurători traductoare rezistive.

S-au determinat eforturile unitare în şasiu în situaţia solicitării vagonului pe direcţie longitudinală de o forţă statică de 200 tone (conform instrucţiunilor de omologare nr. 160/787—1963).

Studiul s-a efectuat în două situaţii de transmitere a sarcinii şi anume:

a) transmiterea efortului prin tampoane fixate pe direcţia longeroanelor laterale, aşa cum se face în prezent (fig. 2 *a*);

b) transmiterea efortului prin intermediul cuplei centrale automate (fig. 2 *b*).

Şasiul vagonului este realizat din profile metalice OL 38 îmbinate în noduri prin sudură, fie direct fie prin intermediul unor gusee.

Determinările experimentale s-au efectuat pe vagonul existent utilizîndu-se pentru fiecare încercare 175 traductori, aşezaţi în punctele din secţiune unde s-a apreciat că se produc deformaţiile maxime, luîndu-se în consideraţie că în bare iau naştere solicitări compuse.

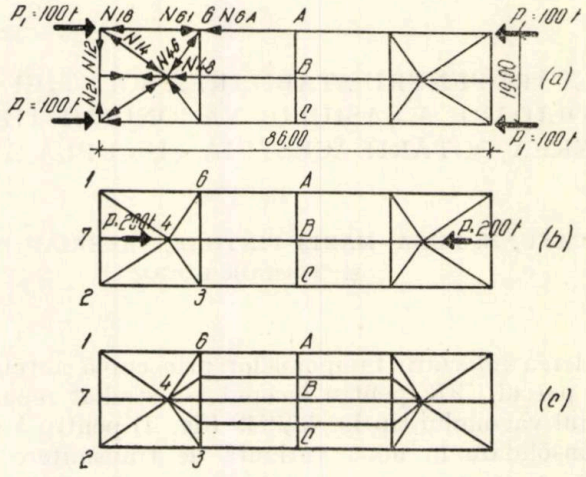


Fig. 2

Determinarea eforturilor în elementele şasiului prin calcul s-a făcut în ambele ipoteze de încărcare, considerînd şasiul ca un sistem de bare static nedeterminat interior.

S-au făcut următoatele ipoteze de calcul:

a) barele converg în noduri comune;

b) longeroanele centrale formează o singură bară;

c) barele transversale interioare nu se includ în calcul în schema generală;

d) schema şasiului este perfect simetrică;

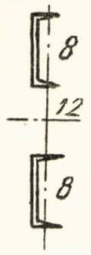
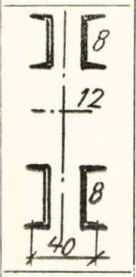
e) nu există pericol de flambaj, deoarece rezultă coeficienţi de subţirime mici ($\lambda = 30$).

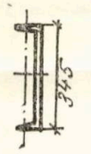
Sistemul s-a rezolvat prin aplicarea metodei Mohr-Maxwell punîndu-se condiţia de deplasare nulă a axei centrale (fig. 2 *a* şi 2 *b*, axa $A-B-C$).

Valorile eforturilor unitare determinate pe cale experimentală ca şi cele rezultate pe cale teoretică sînt date împreună cu elementele geometrice ale barelor în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile elementelor şasiului vagonului tip Is. 482949

Marca	Lungimea	Forma secţiunii	A_{ef}	I_x	I_y	i_x	i_y	W_x	W_y	N_z	σ_{axial}	σ_{inc}	σ_z	σ_{exp}	N	σ_{axial}	σ_{inc}	σ_z	σ_{exp}
1—4 *(C—C)* *(C'—C')*	150		22	2412	38,8	10,5	1,33	172	13	35	—1600		—1600	—1070—1030 —1075—1055 —1115—1255 —1085—1267 —2065—2010 —1975—1340 —1510—1185 —1415— 923	48	+2200			+ 886+668 + 727+848 + 808+672 + 609+850 + 548 + 1012
4—B *(F—F)* *(F'—F')* *(J—J)* *(J'—J')*	300		22 44	2412 4824	38,8 17.000	10,5 10,5	1,33 19,6	172 344	13 415	56	—1270		—1770	—1070— 290 —1130— 877 — 557—1490 —1410—1260	85	—1920			— 535— 577 —1890—1669 — 630—1302 —2730—2184 —1168 —3780
4—6 *(G—G)* *(G'—G')*	115		11	106	19,4	3,1	1,33	26,5	6,56	5	— 450		—450	—547—458 —400—355 + 75— 64 — 6—166	20	—1800			—1449 —1018 —871 —1411—1186 —1151—1302
4—7 *(B—B)* *(B'—B')*	135		58,8	8030	495	11,7	2,9	535	67,8	2	+40		+40	— 67—157 —267—130 — 77+300 —141+168	2	+40			—323—667 +573+435 +279+214 — 55—250

Bara	Lungimea cm	Forma secţiunii	A_{ef} cm²	I_x cm⁴	I_y cm⁴	i_x cm	i_y cm	W_x cm³	W_y cm³	Ipoteza I					Ipoteza II				
										Sarcina N_z	Efortul rezultat calcul			Efortul unitar experimental	N	Efortul rezultat calcul			Efortul unitar experimental
											σ_{axial}	σ_{inc}	σ_t			σ_{axial}	σ_{inc}	σ_t	
1—2 *(A—A)* *(A'—A')*	190		48,5	6100	466	11	3,1	360	155 77	16,8	+350	+ 700 — 360	+1030 — 30	+313— 77 +997+309 +195—202 —376—254	23	— 480			+166—323 + 52—714 + 10—426 +118—365
1—6 *(D—D)* *(D'—D')* *(H—H)* *(H'—H')*	230		42,3	3600	248	922	242	300	41	69,5	—1650		—1650	— 851—1415 —1310— 945 —1790—1150 —1560— 590 — 885—1152 —1080—1225 —1320—1363 —1700—1820	42,5 30	--1000			+273—185 —420—678 —468 +267—173 —311—382 —701
6—A *(K—K)* *(K'—K)* *(N—N)* *(N'—N')*	200		42,3	3600	248	922	242	300	41	72	—1700		—1700	— 745—1250 —1050— 783 —1280—1670 —1080—1910	42,5	1000			— 17—328 —559—808 —183—395 —699—619 —640—482 —500 —577

Tabelul 2

Eforturile în bare

Bare	Situația existentă fără consolidare				Consolidare prin dublarea barei *1—4*				Mărirea secțiunii *1—4* cu 50% și dublarea barei *4—6*				Mărirea secțiunii *1—4* cu 50% și introducerea barei suplimentare			
	solicitare		efort unitar		solicitare		efort unitar		solicitare		efort unitar		solicitare		efort unitar	
	I	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*	*I*	*II*
1—2	16,8	23	+ 350	— 480	20	25	+ 410	— 515	18,5	23,7	+ 380	— 490	18,5	23,7	+ 380	— 4,90
1—6	69,5	42,5	—1640	—1000	60,5	47,5	—1420	—1120	67,5	45,5	—1600	—1070	67,5	45,5	—1600	—1070
6—A	72	57,5	—1700	—1360	69,5	64,5	—1640	—1520	72	64,5	—1700	—1520	70	57	—1650	—1350
1—4	35	48	+1600	+2180	41	52	— 950	+1180	38,5	49,5	—1160	+1500	38,5	49,5	— 116	+1500
4—B	56	85	—1280	—1920	61	71	—1390	—1620	56	75	—1280	—1700	56	75	—1280	—1700
4—6	5	20	— 450	—1800	11	22	—1000	—2000	7,5	22	— 340	—1000	4	12	— 3,60	—1100

Comparînd rezultatele obținute prin calcul cu cele determinate pe cale experimentală s-a constatat că ele în general sînt foarte apropiate, cu mici diferențe ce nu au putut fi considerate în calcul, datorită modului de execuție al prinderilor în noduri. Prinderile în noduri au prezentat grade de încastrare diferite și excentricități ce au dat naștere la eforturi suplimentare.

3. În ipoteza transmiterii solicitării prin cuplă centrală automată, pe cale experimentală s-au determinat eforturile pentru sarcina de 150 tone, deoarece eforturile unitare corespunzătoare încărcării de 200 tone ar fi depășit limita de curgere, așa cum rezultă din calculul teoretic (v. tabelul 1).

Rezultă că în noua situație de transmitere a sarcinii (prin cuplă automată) este necesară consolidarea șasiului vagonului.

S-au studiat cinci soluții de consolidare din punct de vedere al repartiției eforturilor, al eficienței economice și al modului de execuție, anume:

1) mărirea secțiunii barei *1 — 4* prin dublarea ei;

2) mărirea secțiunii barei *1—4* cu 50% și dublarea secțiunii barei *4—6*;

3) mărirea secțiunii barei *1— 4* cu 50% și introducerea unei bare suplimentare din profil U-8 în nodul *4*;

4) consolidarea barei *1 — 4* și introducerea unor diagonale pe toată lungimea șasiului;

5) consolidarea longeronului central pe anumite porțiuni.

Ținînd seama de complexitatea vagonului cu toate elementele sale secundare, se constată că ultimele două soluții de consolidare sînt dificil de executat.

În tabelul 2 se dau comparativ solicitările și eforturile unitare în elementele principale ale șasiului în situația existentă (fără consolidare) precum și în primele trei soluții de consolidare studiate.

4. În concluzie se propune soluția de consolidare 3), adică mărirea secțiunii barei *1—4* cu 50% și introducerea unei bare suplimentare (fig. 2 *c*).

În felul acesta se descarcă longeronul central și cei laterali și se încarcă elementele longitudinale intermediare care erau încărcate foarte puțin.

Primită la 13 II 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de rezistența materialelor
și statică grafică

RECHERCHES CONCERNANT LA SOLUTION OPTIME DE CONSOLIDATION DU CHASIS DU VAGON TYPE Is. 482949, EN VUE DE L'INTRODUCTION D'UNE COUPLE AUTOMATIQUE

(Résumé)

On étudie par voie tensométrique la répartition des efforts dans les éléments du chasis du vagon type Is. 482949. On aboutit à la conclusion que la meilleure solution, du point de vue de la répartition des efforts en vue de l'introduction d'une couple automatique, c'est l'acroissement avec 50% de la section de la barre *1—4* et l'introduction d'une barre souplimentaire (fig. 2 *c*).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D. C. 536.24

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF LOCAL HEAT TRANSFER FROM A TUBE WALL TO A TURBULENTLY FLOWING GAS-GRAPHITE SUSPENSION

BY

I. CURIEVICI, DAVID PERETZ and HORIA DINULESCU

1. Introduction

The possibility of using gaseous suspensions of solid materials to intensify the gas heat transfer was first indicated in the fundamental work of Farbar and Morley [3], who reported increased mean coefficients of heat transfer for a flowing mixture of air and alumina-silica catalyst with particle dimensions between 1 and 200 μ. It was shown in a series of subsequent works [1], [4], [5] that the industrial application of dense suspensions of fine solid particles such as micron-size graphite, with or without turbulation promotors, can be done advantageously, leading to an important lessening of pumping power and the realization of more compact devices. The variation of the local heat transfer coefficients with the axial distance, for gas-solids suspensions flowing in tubes, was first investigated by Depew [2], who showed that intensification of heat transfer results from two concurrent effects of the solid particles: the extension of the thermal entrance region and the increase of the local values. Owing to their extended entrance length, local heat transfer characteristics of gas-solids suspensions are essential for an adequate design of the systems of different tube length-to-diameter ratios. The local heat transfer by suspensions of micron-size particles was studied in a single work [5] for solids loading ratios larger than 10.

In the present paper a closed loop installation for the study of local heat transfer with gas-solids suspensions is presented. In order to provide an independent check upon the existing data and to extend the explored range to smaller loading ratios and larger tube diameters an air-graphite suspension of micron-size particles was studied.

2. Experimental Installation

A closed loop design was used in which the gaseous and solid phases were pumped together, at near atmospheric pressure. The suspension circulation was performed by a Roots-type blower with helical rotors which satis-

factorily ensured a stationary concentration of solids and a nonpulsating flow. No indication of erosion was revealed by visual inspection of blower rotors, on completion of 500 hours of operation with the air-graphite suspension.

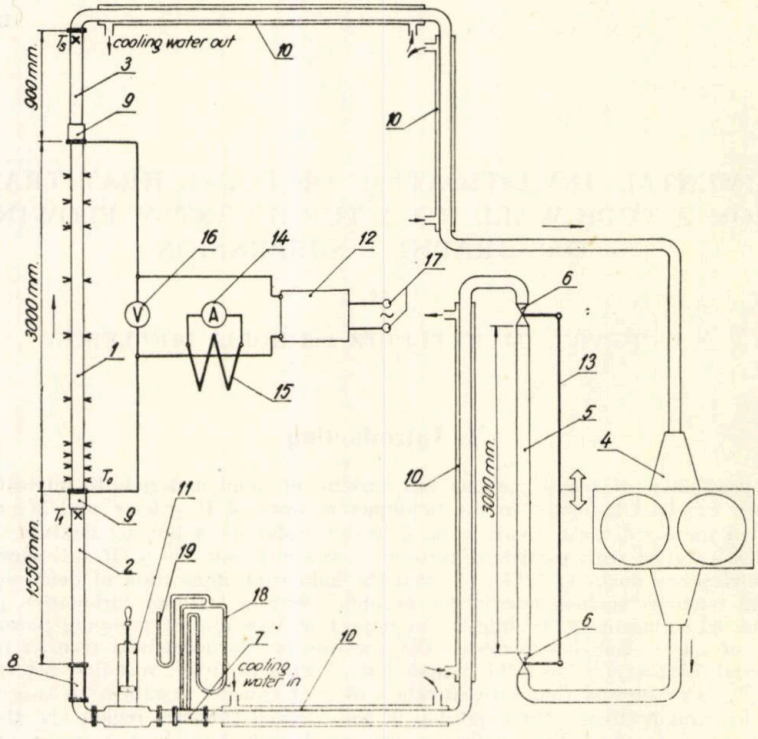


Fig. 1 — Schematic diagram of the installation: *1* — main test section, *2* — approach section, *3* — adiabatic section, *4* — Roots-type blower, *5* — capture tube, *6* — simultaneously acted valves, *7* — Venturi meter, *8* — Venturi nozzle, *9* — textolite insulators, *10* — cooling jackets *11* — feeding piston, *12* — transformer supply, *13* — connecting rod, *14* — ampermeter, *15* — intensity transformer, *16* — voltmeter, *17* — terminals supply, *18*, *19* — manometers.

As shown diagrammatically in Fig. 1, the installation is essentially composed of the main test section *1* preceded by an approach section *2* and followed by an adiabatic section *3*, the Roots blower *4*, the capture device *5*, and the different control systems. Water cooling jackets were installed on the connecting pipes.

The main test section was made of type V2A stainless steel seamless tubing, 30 mm I.D., 32 mm O.D., and 3 meters long. The tube was heated

by passing directly through its wall an electrical current supplied by the 10 KVA transformer *12*, controlled on the primary side by a liquid rheostat. The electrical insulation of the tube is provided by two textolite pieces, carefully machined to ensure geometrical continuity of the tube wall. In 30 sections along the tube, pairs of thermocouples were installed on the outer tube surface, on two oposite generatrices. The heated tube was thermally insulated with Celite powdered insulation, 200 mm diameter.

The approach section is 1 500 mm long and is made of the same tubing as the main test section. Preceding this section, a 17 mm diameter Venturi nozzle was installed to redistribute the solid phase which was concentrated at the outside tube wall following the turn. Thermocouple T_1 was mounted in the tube axis to measure the fluid entrance temperature. The 50 diameters long approach section was thought enough to develop a constant velocity profile [11].

The adiabatic section was a thermally insulated, 30 mm I. D., 900 mm long tube. It was installed to allow the two phases to attain thermal equilibrium before measuring the outlet suspension bulk temperature by thermocouple T_s.

The capture device for suspension concentration measurement consists of a tube, identical with the test tube, with the same direction of flow, mounted between the two valves *6* simultaneously acted by rod *13*. By sudden closing of the valves a quantity of flowing suspension is captured in the tube. The solid material separated at the bottom is extracted and weighed; knowing the tube volume and the fluid pressure, the suspension mass concentration in solid material (loading ratio) r, defined as the ratio of mass of solids-to-mass of gas, can be deduced.

3. Experimental Procedure

The system was calibrated by measuring the local heat transfer coefficients of clean air.

Heat losses through the insullation of the experimental tube were determined by heating the tube, without fluid circulation, at a temperature approximatively equating the mean wall temperature during the test runs, and by measuring the corresponding electrical power.

To set the system into operation the blower was started and the electrical power adjusted to an adequate level required to maintain the wall temperature between pre-determined limits. The solid particles were introduced into the circulating air bypis ton *11*, and the electrical power re-adjusted. Under steady state conditions the necessary readings were taken.

The air-graphite suspension was realized by introducing in the system a quantity of relatively large graphite pelets which after a time of circulation (about 15 min.) reached an average dimension of 3 μ with a maximum of 5 μ, as determined by a microscope. The particle dimension spectrum was

not examined, but at different times of circulation the above dimensions were found approximatively constant. This reduction in particle size is probably caused by the passing through the Roots blower or the collisions on the wall.

As calculus wall temperature, the arithmetic mean of the indications of each thermocouple pair was taken, by neglecting the temperature drop in the thickness of the wall which is small under working conditions. The temperature difference between opposite thermocouples in each section was at most 1.5 °C in clean air tests and 4 °C in the suspension tests.

Method of Calculation

The experimental data were presented in the form of Nusselt numbers or Nusselt number ratios as functions of the axial distance and the solids concentration.

The local heat transfer coefficients are defined on the basis of the fluid bulk temperature, T_b:

$$h = \frac{q}{T_0 - T_b}. \tag{1}$$

The heat flux q was deduced from the electrical power dissipated on the test tube (allowed for the heat losses through the thermal insulation), and was considered uniform by neglecting the thermal variation of the electrical resistance, which implied an error for the heat transfer coefficients calculated by Eq. (1) at the ends of the tube.

The local bulk temperature was determined by linear interpolation between measured values of the inlet and outlet temperatures of the suspension.

In the suspension tests the gas flow rate was determined by thermal balance on the heated tube, considering no slip between phases ($r = G_p/G_g$):

$$G_g = \frac{Q}{(c_p + rc_g)(T_s - T_1)}, \tag{2}$$

where Q is the total heat passing from the tube to the fluid. The only disadvantage of this method is that the flow rates obtained in different tests are rather aleatory. To control the suspension rate of flow a specially designed Venturi would be necessary which was not realized in this work.

The Reynolds number was calculated on the basis of the gaseous phase flow rate:

$$\mathcal{R}e = \frac{4G_g}{\pi D \mu}. \tag{3}$$

The Nusselt number was defined with the gas thermal conductivity which is rather close to the suspension thermal conductivity in the range of concentrations covered in this work [8]:

$$\mathcal{N}u = \frac{hD}{k_g}. \tag{4}$$

For the clean air tests in which the rate of flow was known by an independent determination with the Venturi, the local mean bulk temperature was obtained more precisely from a thermal balance between the inlet and the position x:

$$T_{bg} = T_1 + \frac{\pi D q x}{G_g c_g}. \tag{5}$$

The thermodynamic properties were evaluated at the mean temperature between the fluid temperatures at inlet and at a distance of 50 diameters inside the heated tube. The mean temperature was taken only on half the heat transfer tube as it was observed that, for the suspension used, this distance was enough to cover the thermal entrance region. A correction was applied to the heat flux of the inferior half tube to allow for the thermal variation of the electrical resistance.

By estimating the accuracy of the different experimental techniques, used in the determination of the ratio $\mathcal{N}u_s/\mathcal{N}u_g$, a maximum experimental error of $\pm$ 12% and a probable error of $\pm$ 6%, result.

4. Experimental Results

The clean air calibration tests were performed at a Reynolds number range from 12 000 to 50 000. The variation of the local Nusselt number with the axial distance was presented in Fig. 2 together with the analytical curves obtained by Sparrow [7] and Deissler [9]. Because of the assymptotic approach of $\mathcal{N}u$ to $\mathcal{N}u_\infty$ and experimental error, an exact thermal entrance length cannot be defined. In most of the works the thermal entrance length was defined as the axial distance from the inlet to the section in which the Nusselt number attained 5% of ist assymptotic value, i.e. $\mathcal{N}u/\mathcal{N}u_s = 1.05$. From Fig. 2 an entrance length between 10 and 13 diameters can be estimated as compared to 12 given in [7]. The maximum deviation of the experimental points from the curve indicated in reference [7] was of $\pm$ 4%. In Fig. 3 the assymptotic Nusselt numbers for air were compared with the analytical and experimental results of other works [7], [9], [10]. The present experimental data agree to $\pm$ 6% to the analytical curve of reference [7]:

$$\mathcal{N}u_\infty = 0.0245\ \mathcal{R}e^{0.77}. \tag{6}$$

In the suspension tests the solids concentration was varied from 0 to 27 kg graphite/kg air. The Reynolds numbers were in the range from 11 500 to 43 000, and the air velocities from 7 to 26 m/s. For most of the tests the inlet suspension temperature was 35 °C $\pm$ 5 °, and the maximum temperature difference was 80 ° to 100 °C. All the tests were performed with the heat transfer tube in vertical position.

In the presentation of the experimental data it was considered that the relative influence of the particles, expressed by the ratio $\mathcal{N}u_s/\mathcal{N}u_g$ as a function of solids concentration and axial distance, does not depend on the Reynolds number, in accordance with the results of other works [1], [5], [6].

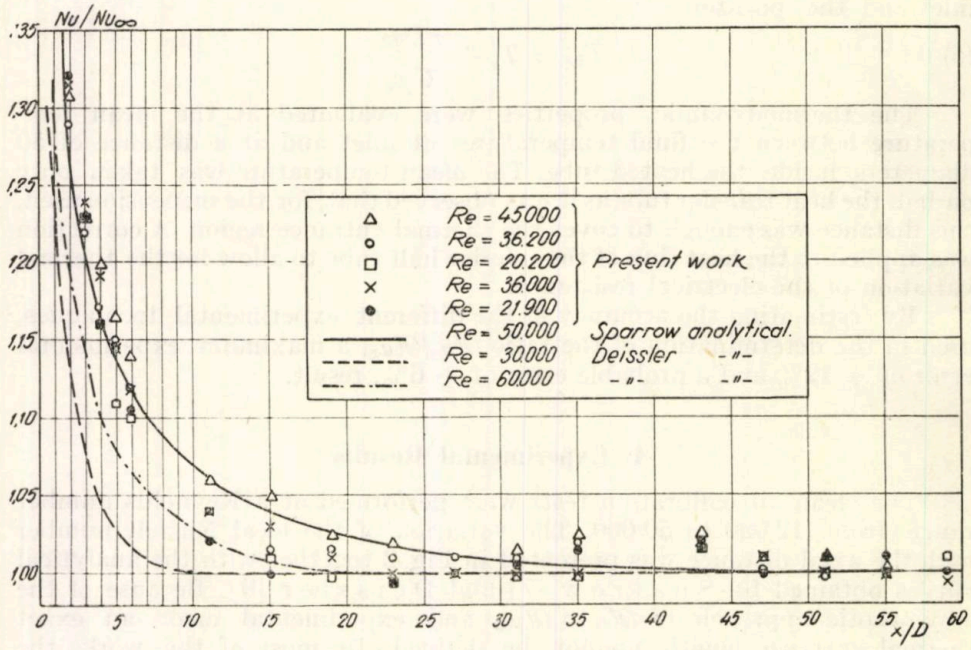


Fig. 2. — The local variation of the air heat transfer.

The correlation of the present experimental data was done with sufficient accuracy in the way indicated in [5]:

$$\frac{\mathcal{N}u_s}{\mathcal{N}u_g} = \left(\frac{\mathcal{N}u_s}{\mathcal{N}u_g}\right)_\infty \psi, \tag{7}$$

where $(\mathcal{N}u_s/\mathcal{N}u_g)_\infty$ depends on the loading ratio, and ψ is a function only of the axial distance of the form:

$$\psi = 1 + Ae^{-m\frac{x}{D}}, \tag{8}$$

with A and m as constants.

As seen in Fig. 4, the present experimental points verify the function ψ indicated in reference [5].

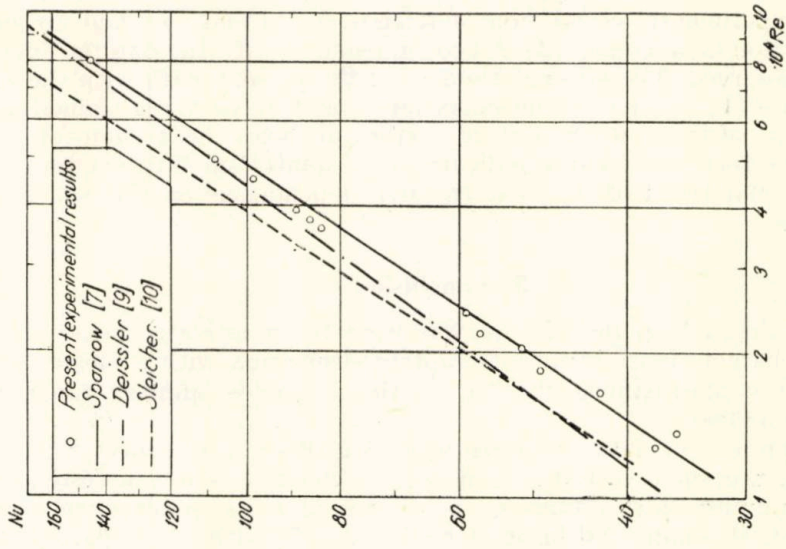


Fig. 3. — Nusselt number for air vs. Reynolds number.

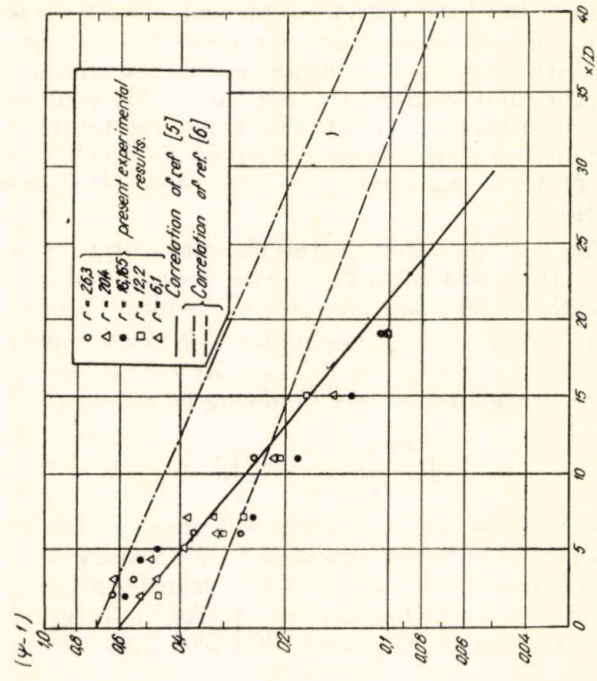


Fig. 4. — The local heat transfer variation for suspensions (the lower curve of ref. [6] is for $d = 65\ \mu$ and the upper one for $d = 130 \ldots 290\ \mu$).

In Fig. 5 the local variation of heat transfer coefficients was represented for several tests, together with Eq. (8) for $A = 0.6$ and $m = 0.085$. With these values Eq.(8) correlates all the experimental points with a maximum deviation of $\pm$ 8% for solids concentrations larger than 10. The best fitting curve of the experimental results was obtained if separate values of A and m were derived for each test but no systematic variation of these constants was observed with changes in the solids concentration.

For the determination of the thermal entrance length of the studied suspension the ratio $\mathcal{N}u_s/\mathcal{N}u_{s\infty}$ was represented in Fig. 6; a 5% entrance length of 30 diametres can be deduced approximatively.

The variation of the assymptotic Nusselt numbers with the solids concentration was shown in Fig. 7. For $r > 3$, the present experimental data can be correlated by the following equation:

$$\left(\frac{\mathcal{N}u_s}{\mathcal{N}u_g}\right)_\infty = 0.43\left(1 + \frac{c_p}{c_g}r\right)^{0.765} . \tag{9}$$

At small solids concentrations, a decrease of the heat transfer to a minimum value was observed similarly to the results of references [2], [6] and [7]. The position of the minimum heat transfer at a solids concentration of about 3 was also found in reference [6] for an air-graphite suspension with particle dimensions of 65 μ and 130...290 μ. As the analytical treatement of reference [2] also indicates the same position of this minimum it appears that the solids concentration corresponding with the minimum heat transfer would be independent of the particle dimension which otherwise greatly influences the heat transfer values. Also represented in Fig. 7 are the experimental correlation of references [1] and [5], and an analytical equation of reference [2]. A good agreement with the data of reference [5] was observed. The lesser agreement of the present data with the result of reference [1] at smaller concentrations could be partly explained as the correlation of that work refered rather to mean heat transfer coefficients. The theoretical curve indicated inadequatly small values presenting only a similar trend of the heat transfer dependence on the solids concentration.

5. Conclusions

1. A closed loop installation was used to investigate the local heat transfer characteristics of an air-graphite suspension with a mean particle dimension of approximatively 3 μ, in the Reynolds number range from 11 500 to 43 000.

2. The present data compared well with those in reference [5].

3. In the small concentration region, which was not investigated in [5], a minimum heat transfer was observed at a solids concentration of about 3, also indicated in other works [2], [5] with larger particle sizes.

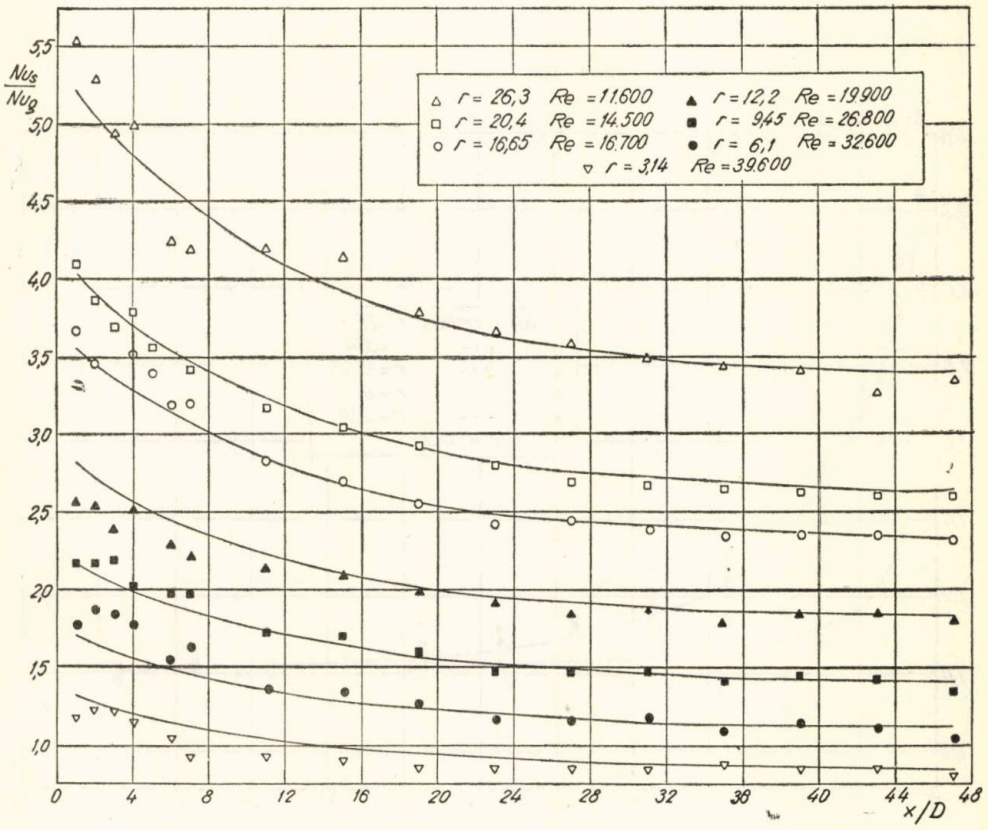


Fig. 5. — The local heat transfer variation for the air-graphite suspension.

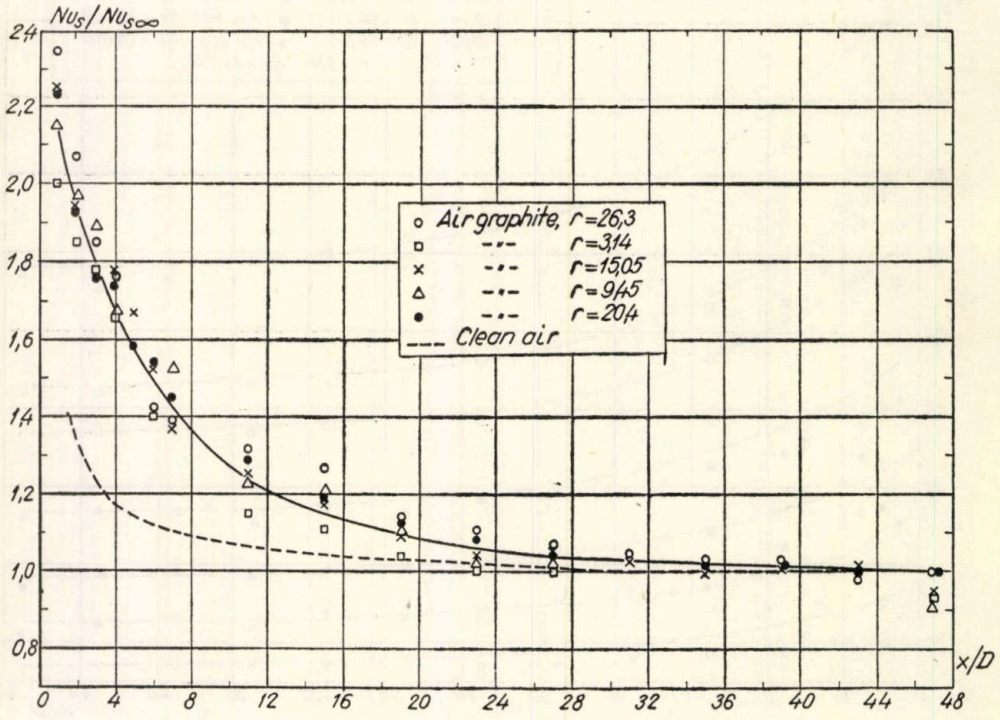


Fig. 6. — The thermal entrance length of the air-graphite suspension.

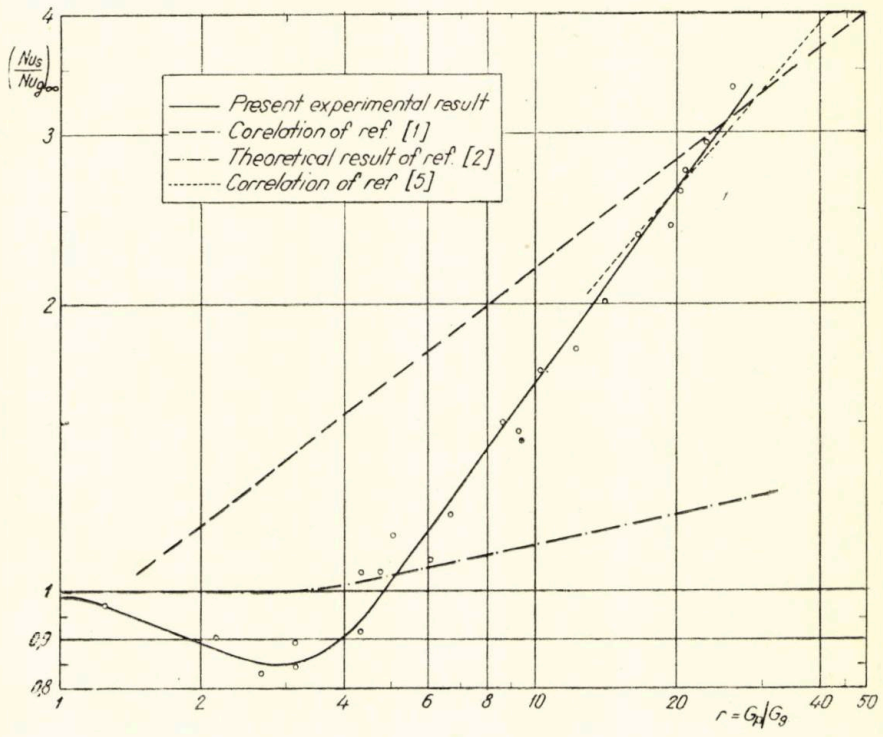


Fig. 7. — The assymptotic Nusselt numbers ratio vs. the gravimetric solids concentration.

4. At solids concentrations larger than 3 the experimental data were correlated by the folowing equation:

$$\frac{\mathcal{N}u_s}{\mathcal{N}u_g} = 0.43\left(1+\frac{c_p}{c_g}r\right)^{0.765}\left(1+0{,}6\,e^{-0.085\frac{x}{D}}\right). \tag{10}$$

5. A 30 diameters entrance length was indicated for the studied air-graphite suspension.

6. The closed loop installation used a capture device for the solids concentration measurement, which is simpler than the radiation density gauge used in other similar systems.

7. The data obtained in the calibration tests with air can be considered as a verification of the analytical result of reference [7].

Nomenclature

T_1 — inlet temperature,
T_s — outlet temperature,
T_0 — tube wall temperature,
T_b — local bulk temperature,
G — mass flow rate,
q — unitary heat flux,
r — solids concentration,
h — local heat transfer coefficient,
c_p — specific heat of solid,
c_g — specific heat of gas at constant pressure,
$\mathcal{R}e$ — Reynolds number,
$\mathcal{N}u$ — Nusselt number,
D — tube diameter,
d — particle dimension,
μ — viscosity,
k — thermal conductivity,
x — axial distance,
ψ — local variation factor.

Suffices

s — suspension,
p — particles,
g — gas,
∞ — assymtotic values.

Received the 12 IX 1970

Technical and Physical Research Center of the Socialist Republic of Romania, Jassy

REFERENCES

1. Schluderberg D.C., Whitelaw R.L., Carlson R.W., *Gaseous Suspensions—A New Reactor Coolant.* Nucleonics, **19,** *8,* 1961.
2. Depew C.A., *Heat Transfer to Flowing Gas-Solids Mixtures in a Vertical Circular Duct.* UCRL 9280, 1960.
3. Farbar L., Morley M.J., *Heat Transfer to Flowing Gas-Solids Mixtures in a Circular Tube.* Ind. and Chem., **49**, 1957,
4. *** Babcock and Wilcox Company, U.S.A. Report No. B.A.W., 1159.
5. Hawes R.I., Holland E., Kirby G.I., Waller P.R., *An Experimental Investigation into Heat Transfer and Pressure Drop Properties of Gaseous Suspensions of Solids.* UKEA, Rep. AEEW—R. 244.
6. Sukomel A.S., Tsvetkov F.F., Kerimov R.V., *A Study of Local Heat Transfer from a Tube Wall to a Turbulent Flow of Gas Bearing Suspended Solid Particles.* Teploenerghetika, 1967, *2.*
7. Sparrow E.M., Hallman T.M., Siegel R., *Turbulent Heat Transfer in the Thermal Entrance Region of a Pipe with Uniform Heat Flux.* Appl. Sci. Rev., 1957, Section *A,* **7.**
8. Pfeffer R., Rossetti S., Lieblein S., *Analysis and Correlation of Heat Transfer Coefficient and Friction Factor Data for Dilute Gas-Solids Suspensions.* NASA TN D—3603, September 1966.

9. Deissler R.G., *Turbulent Heat Transfer and Friction in the Entrance Regions of Smooth Passages.* Trans. ASME, November 1955.
10. Sleicher C.A., Tribus M., *Heat Transfer in a Pipe with Turbulent Flow and Arbitrary Wall Temperature Distribution.* Trans. ASME, 1957, **79.**
11. Tien C.L., Quan V., *Local Heat Transfer Characteristics of Air-Glass and Air-Lead Mixtures in Turbulent Pipe Flow.* An ASME Publication, Paper No 62—HT—15.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE ASUPRA TRANSFERULUI LOCAL DE CĂLDURĂ DE LA UN PERETE TUBULAR SPRE O SUSPENSIE GAZ-GRAFIT ÎN CURGERE TURBULENTĂ

(Rezumat)

1. Se cercetează caracteristicile transferului local de căldură al unei suspensii aer-grafit cu dimensiunea medie a particulelor de aproximativ 3μ, în domeniul numerelor Reynolds cuprinse între 1 500 și 43 000.

2. Datele obținute sînt apropiate de cele din [5].

3. În regiunea concentrațiilor mici, care nu a fost cercetată în [5], s-a observat un transfer minim de căldură pentru concentrația de cca 3 a solidului, indicată de asemenea în [2], [5] pentru particule de dimensiuni mai mari.

4. Pentru concentrații mai mari decît 3, datele experimentale sînt descrise de ecuația (10).

5. Instalația experimentală utilizată conține un dispozitiv de măsurare a concentrației solidelor, care este mult mai simplu decît cele pe care le folosesc alte sisteme similare.

6. Datele obținute în încercările de calibrare cu aer pot fi considerate ca o verificare a rezultatelor analitice din [7].

Explicația figurilor

Fig. 1. — Schema instalației.
Fig. 2. — Variația locală a transferului de căldură al aerului.
Fig. 3. — Numărul Nusselt al aerului ca funcție de numărul Reynolds.
Fig. 4. — Variația transferului local de căldură pentru suspensii (curba inferioară din [6] corespunde lui $d = 65\mu$, iar cea superioară lui $d = 130 \ldots 290\mu$).
Fig. 5. — Variația transferului local de căldură pentru suspensia aer-grafit.
Fig. 6. — Lungimea termică de intrare a suspensiei aer-grafit.
Fig. 7. — Numărul Nusselt asimptotic în funcție de concentrația gravimetrică de solid.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 621.1.01

ASUPRA POSIBILITĂŢII DE SUPRAÎNCĂLZIRE A ABURULUI ÎN STRAT FLUIDIZAT

DE

GÉRARD D'ALBON, I. CURIEVICI, DAVID PERETZ, VIRGIL CLOŢAN şi GH. LOZONSCHI

1. Introducere

În ultimul deceniu s-au efectuat numeroase cercetări asupra schimbului de căldură dintre stratul fluidizat şi pereţii care-l înconjoară, cu scopul de a elucida mecanismul transferului de căldură şi de a găsi noi aplicaţii practice ale acestui procedeu în industrie.

Concluziile principale ale cercetărilor experimentale sînt următoarele:

a) La viteze fictive relativ mici ale gazelor (de ordinul centimetrilor sau zecilor de centimetri pe secundă) folosite în fluidizare se obţin valori ale coeficienţilor de trecere a căldurii de la perete la strat cu mult mai mari decît în stratul fix sau la curgerea prin conducte fără umplutură [1].

b) Funcţia

$$\alpha_{ps} = f(w), \tag{1}$$

în care w este viteza de fluidizare, prezintă un maxim cînd celelalte condiţii rămîn neschimbate [2].

Mecanismul de intensificare a schimbului de căldură de la perete la stratul fluidizat se bazează în primul rînd pe ideea contactului direct cu pereţii a particolelor solide care cedează apoi căldură mediului gazos. Prin creşterea pînă la anumite valori ale vitezei gazului se intensifică şi amestecarea particolelor, deci şi transferul de căldură, încît coeficientul de trecere a căldurii de la perete la strat α_{ps} atinge o valoare maximă. În cazul în care însă viteza de fluidizare depăşeşte această valoare, schimbul de căldură devine mai puţin intens deoarece cresc interstiţiile între particolele solide şi gazul joacă rolul de izolant termic.

Pentru corelarea datelor experimentale s-au propus o serie de relaţii de calcul criteriale de forma:

$$(2) \qquad \mathcal{N}u = f(\mathcal{R}e,\ \mathcal{A}r_m\, h_0/d,\ d/d_p,\ \mathcal{P}r)$$

în care $\mathcal{A}r_m$ este criteriul Arhimede modificat, raportat la diametrul particolelor solide; h_0 — înălţimea stratului la începutul fluidizării; d — diametrul interior al ţevii iar d_p — diametrul particolelor solide.

Aceste relaţii sînt valabile numai în domenii restrînse ale vitezei de fluidizare şi pentru anumite cazuri concrete. Concordanţa cu datele experimentale este relativ redusă, abaterile fiind de aproximativ $\pm$ 30 % sau mai mari. În lucrările [3], [4] şi [5] sînt grupate cercetările şi rezultatele principale obţinute în această problemă.

2. Scopul lucrării

În lucrarea de faţă s-a cercetat pentru prima dată schimbul de căldură de la perete la vaporii de apă supraîncălziţi utilizaţi ca agent de fluidizare. Se menţionează de asemenea că în aceste experienţe aburul se găseşte la o suprapresiune de 5,8 ata, spre deosebire de celelalte experienţe cunoscute din literatură care au fost efectuate la suprapresiuni reduse de ordinul zecilor sau sutelor de mm C.A.

Scopul imediat al lucrării este îmbogăţirea cercetărilor experimentale asupra schimbului de căldură între pereţi şi stratul fluidizat. Rezultatele obţinute — în esenţă o intensificare apreciabilă a schimbului de căldură între pereţi şi aburul supraîncălzit — permit să se întrevadă posibilitatea folosirii efective a supraîncălzirii aburului în strat fludizat la instalaţii termoenergetice şi recuperatoare de căldură în cazurile în care schimbul total de căldură între gazele fierbinţi şi abur este frînat de valoarea mică a coeficientului de trecere a căldurii de la pereţii metalici la abur.

3. Instalaţia şi metodica experimentală

Schema instalaţiei experimentale folosite este dată în fig. 1. Aburul saturat a cărui presiune e reglată de regulatorul direct de presiune *1* trece mai întîi prin separatorul de picături *2* şi de aici într-un preîncălzitor *4* unde este uşor supraîncălzit cu ajutorul unui sistem de încălzire electric reglat automat *9*. Coloana de fluidizare *7* e constituită dintr-un tub de oţel cu diametrul de 102/98 mm şi înălţimea de 350 mm încălzit electric, temperatura peretelui fiind reglată manual. Debitul de abur necesar proceselor de fluidizare a fost reglat şi măsurat prin ajutaje convergente de diferite secţiuni montate în capacul coloanei de fluidizare. Ca placă de distribuţie a aburului s-a utilizat o sită metalică cu 225 ochiuri/cm^2, iar ca material de fluidizat, nisip cuarţos, diametrul particolelor fiind de 0,5...1 mm. Înălţimea stratului fix a fost într-o serie de experienţe de 100 mm şi în

altă serie de 150 mm. Pentru menținerea cît mai constantă a presiunii de lucru a agentului de fluidizare s-a folosit și un regulator fin de presiune *3*.

În afară de măsurătorile electrice obișnuite s-a măsurat cu termocupluri temperatura aburului sub sită și la intrare în ajutajul de ieșire din capacul coloanei de fluidizare. Temperatura peretelui încălzit a fost măsurată în trei puncte diferite pe generatoarea cilindrului. Întregul sistem a fost calorifugat, fără să se poată realiza însă o izolare termică perfectă, fapt de altfel lipsit de importanță în cazul de față.

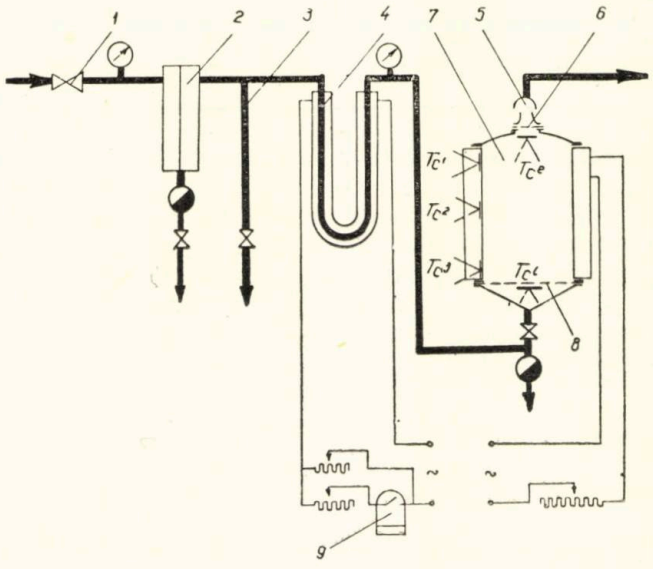


Fig. 1

4. Rezultate experimentale

Într-o primă serie de experiențe s-a lucrat fără strat (umplutură) pentru determinarea valorii lui α_g la curgerea aburului prin cilindrul gol. Valorile lui α_g la diferite viteze ale aburului obținute experimental s-au plasat în jur de 11 Kcal/m²h grd ; valorile astfel obținute au fost comparate cu cele date de relațiile criteriale de calcul, obținîndu-se o coincidență satisfăcătoare (abateri de $\pm$ 5%), ceea ce a constituit și o verificare indirectă a preciziei măsurătorilor efectuate.

În a doua serie de experiențe s-a folosit stratul fluidizat. Temperatura peretelui a fost variată la fiecare viteză fictivă de curgere a aburullui, urmărindu-se în genere păstrarea aceloraşi valori ale perechii de mărimi temperatura medie a peretelui și viteza fictivă a aburului, ca și la curgerea aburului prin cilindrul gol.

Domeniile de variație ale principalelor mărimi sînt centralizate în tabelul 1.

Tabelul 1

Mărimea	Domeniul de variație
Temperatura aburului la intrare	160...165 °C
Presiunea aburului la intrare	5,8 ata
Viteza fictivă a aburului	0,1...0,5 m/s
Temperatura aburului la ieșire	165...250 °C
Temperatura medie a peretelui	190...450 °C

Numărul total de experiențe a fost de cca 300.

Dată fiind temperatura relativ ridicată a pereților, temperatură la care efectele radiației sînt sensibile și datorită condițiilor dificile de lucru implicate de valoarea ridicată a presiunii s-a renunțat la măsurarea directă a temperaturii aburului imediat la ieșirea din strat. Pentru calculul coeficientului de trecere a căldurii de la perete la strat a fost necesară în acest caz următoarea metodică: notînd cu t_x temperatura necunoscută a aburului la ieșirea din strat se pot scrie ecuațiile

$$Q = \alpha_{ps} F_1 (t_{ps} - t_x) + \alpha_g F_2 \left(t_{pg} - \frac{t_e + t_x}{2} \right) \text{ Kcal/h}, \tag{3}$$

$$D (i_x - i_i) = \alpha_{ps} F_1 (t_{ps} - t_x) \quad \text{Kcal/h}, \tag{4}$$

în care α_g este coeficientul de trecere a căldurii în cazul curgerii aburului prin tubul gol, fără încărcătură; F_1 și F_2 — suprafețele de schimb de căldură în zona de fluidizare, respectiv în zona goală lipsită de umplutură; t_{ps} — temperatura peretelui în contact cu stratul fluidizat; t_{pg} — temperatura medie a peretelui în zona goală lipsită de umplutură; i_x și i_i — entalpia aburului la temperatura t_x, respectiv la intrare în coloana de fluidizare; D — debitul orar de abur.

Încercînd o valoare pentru α_{ps} din ecuația (3) se găsește t_x, iar din ecuația (4) se verifică perechea de valori t_x și α_{ps}. Calculul se reia pînă la concordanța satisfăcătoare.

Variația lui α_{ps} în funcție de viteza fictivă a aburului la o înălțime a stratului de nisip $h_0 = 100$ mm este reprezentată în fig. 2.

Din graficul de mai sus se constată că α_{ps} variază în funcție de viteza fictivă trecînd printr-un maxim relativ aplatizat în jurul vitezei de 0,175 m/s. La această viteză optimă în raport cu scopul urmărit, α_{ps} este de cca 12 ori mai mare decît α_g care se obține la cilindrul gol cu aceleași viteze de curgere a aburului. Împrăștierea valorilor experimentale indică o nesiguranță maximă de $\pm 10\%$.

S-au comparat valorile maxime ale lui α_{ps} stabilite pe cale experimentală cu valorile maxime calculate cu formulele recomandate în [5]. Se constată că valoarea lui $(\alpha_{ps})_{max}$ determinată experimental în acest caz este de aproximativ două ori mai mică decît cea stabilită pe baza experienţelor cu aer ca agent de fluidizare, pentru care există relaţii de calcul. După părerea autorilor se presupune că valoarea lui $(\alpha_{ps})_{max}$ trebuie să fie mai mică decît în cazul fluidizării cu aer deoarece pe suprafaţa particolelor solide se formează o peliculă de vapori cu rezistenţă termică relativ mare, care duce totodată şi la micşorarea vitezei relative a acestor particole.

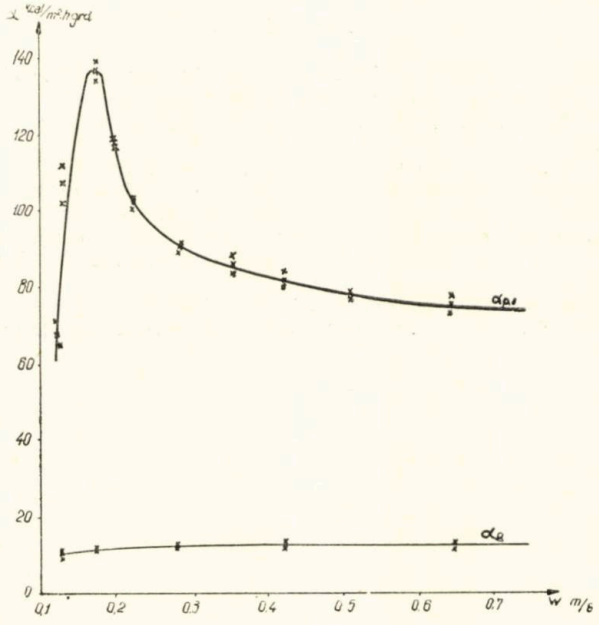


Fig. 2

5. Concluzii

Experienţele efectuate dovedesc posibilitatea creşterii sensibile (de maximum 12 ori) a coeficientului de trecere a căldurii de la perete la aburul supraîncălzit prin utilizarea stratului fluidizat. Această metodă de intensificare a schimbului de căldură ar putea fi extinsă în practică la instalaţiile termoenergetice şi recuperatoare de căldură care produc abur supraîncălzit.

Primită la 8 VII 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de termotehnică şi maşini termice

BIBLIOGRAFIE

1. Beránek J. u.m., *Wirbelschichttechnik*. DVG, Leipzig, 1964.
2. Забродски С. С., *Гидродинамика и теплообмеи в псевдожиженном слое*. Госэнергоиздат, 1963.
3. Botterill J.S.M., Brit. Chem. Eng., 1968, **13** (8), p. 1121.
4. Sutherland L.A., *Heat Transfer Survey*. C.P.E., 1969, p. 21.
5. Аеров М. Е., Тодес О. М., *Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов с стационарным и кипящим зернистом слоем*. Л., 1968.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT DER DAMPFÜBERHITZUNG IN DER WIRBELSCHICHT

(Zusammenfassung)

Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen über die in der Wirbelschicht durchgeführter Dampfüberhitzung dargestellt. Die Wirbelschicht besteht aus Quarzsand, der Durchmesser der festen Teilchen ist 0,5 ... 1 mm. Die Schichthöhe ist veränderlich und zwar von 100 ... 150 mm.

Die Versuche wurden in einem elektrisch beheitzten Stahlrohr (Abb. 1) durchgeführt dessen Wandtemperaturen zwischen 190...450 °C liegen. Das Wirbelmedium ist leicht überhitzter Dampf, mit einem Druck von 5,8 ata und einer Temperatur von 160 ... 165 °C.

Unter diesen Arbeitsbedingungen ist der Wärmeübergangskoeffizient von der Wand zu der Wirbelschicht bis zu zwölf Mal (Abb. 2) grösser als der für das Rohr ohne Wirbelschicht.

Diese Ergebnisse beweisen die Möglichkeit diese Methode der Intensivierung des Wärmeaustausches in der Praxis bei den Kraftanlagen, die überhitzten Dampf erzeugen, anzuwenden.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICA TEHNICĂ

C. Z. 621.43.019

PUNCTE DE VEDERE NOI CU PRIVIRE LA INFLUENŢA AVANSULUI LA APRINDERE PRIN SCÎNTEIE ASUPRA DETONAŢIEI

DE

DAVID PERETZ

1. Introducere

Ecuaţiile de calcul propuse pentru caracterizarea evoluţiei în timp a reacţiei de predetonaţie din amestecul final, elaborate în baza unui model fenomenologic corespunzător [1]... [3], conţin două variabile care sînt mărimi cinetice caracteristice adimensionale — exponentul cinetic m şi durata reacţiei de predetonaţie τ_{aa}. Exponentul cinetic poate fi exprimat în funcţie de timpul relativ de începere a unei reacţii sensibile de predetonaţie t_0/τ_{aa} [4], încît în experienţele efectuate cu o instalaţie special adaptată acestui scop se vor determina valorile a două intervale de timp t_0 şi τ_{aa}, după metodica elaborată în lucrarea [5].

După ce în [6] şi [7] s-a investigat influenţa rezistenţei la detonaţie a combustibililor în motorul antrenat şi cel cu un avans normal la aprindere asupra fenomenului de detonaţie, în lucrarea de faţă se prezintă rezultatele cercetărilor legate de studiul evoluţiei reacţiei de predetonaţie în cazul cînd variază avansul la aprindere, ceilalţi factori (raportul de compresie ε, coeficientul excesului de aer λ, turaţia n etc.) rămînînd constanţi.

Avansul la aprindere prin scînteie a variat între $-26°$ RAC pînă la $-40°$ RAC în raport cu p.m.i. În experienţe valorile avansului s-au modificat din 5 în 5° RAC în limitele menţionate. Combustibilul utilizat era constituit din etaloane primare cu 60% respectiv 70% în volume izooctan, $\varepsilon = 6$, $\lambda = 0{,}85$. Celelalte condiţii de lucru au fost aceleaşi ca şi pentru determinări ale COM.

2. Rezultatele cercetării

În tabelul 1 se exemplifică unele din rezultatele experimentale obţinute În vederea analizării acestora, valorile m şi τ_{aa} au fost reprezentate grafic în fig. 1 şi 2, în funcţie de avansul la aprindere. De asemenea în fig. 3

au fost reprezentate vitezele de reacţie pentru combustibilul cu 60% izooctan.

Tabelul 1

Nr. experienţei	Conţinutul în izooctan % vol.	Avans α_s °RAC	t_0 °RAC	τ_{aa} °RAC	$\frac{t_0}{\tau_{aa}}$	m	Observaţii
XVI—258	60	—40	29	48,9	0,593	9,7	
XX—431	60	—35	31,2	50,7	0,615	10,8	
XVIII—343	60	—30	34	53,5	0,635	11,7	Combustibil de referinţă: izooctan
XIX—378	60	—26	35,7	59,4	0,601	10,0	
XV—229	70	—40	29,5	51,1	0,577	8,9	
XX—446	70	—35	32	53,3	0,600	10,0	$\varepsilon = 6$
XVIII—355	70	—30	34,2	58,0	0,589	9,5	$\lambda = 0{,}85$
XIX—392	70	—26	36,5	62,8	0,581	9,2	

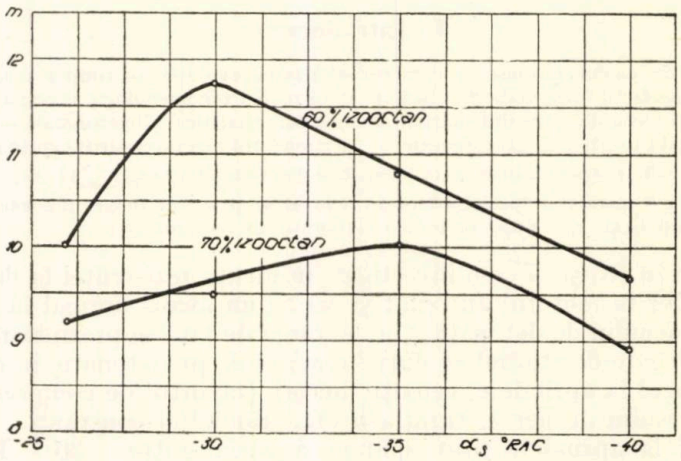
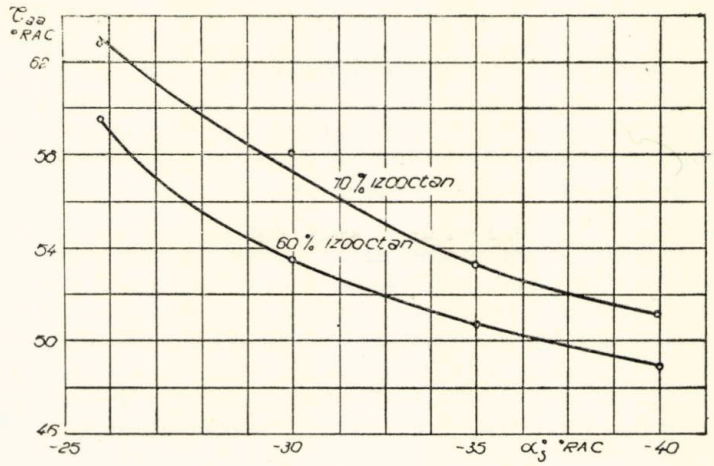


Fig. 1

Din datele prezentate mai sus se pot trage următoarele concluzii:

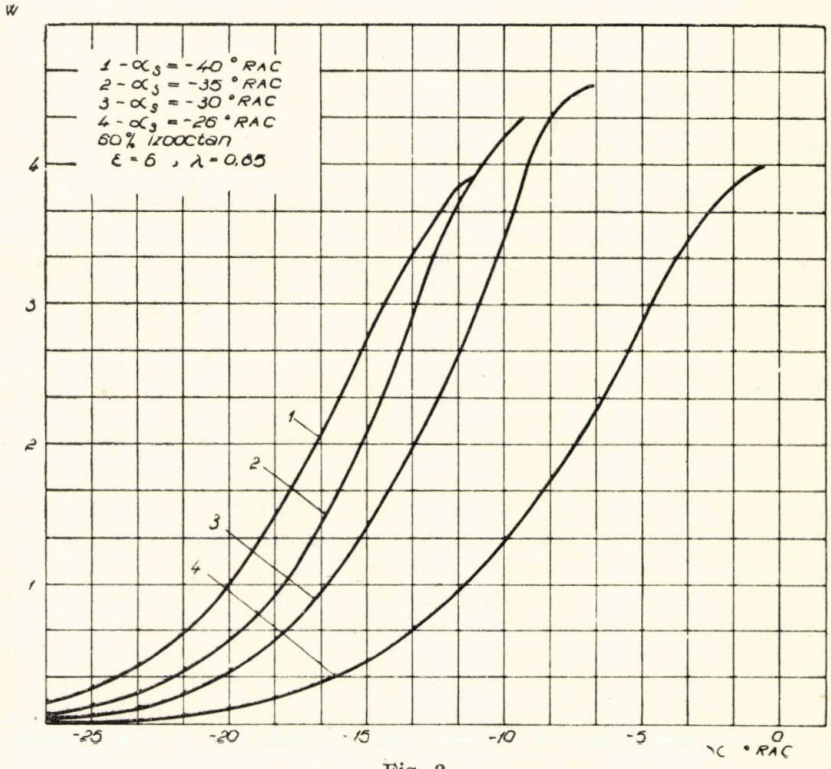
a) prin micşorarea avansului la aprindere durata reacţiei de predetonaţie în raport cu momentul $t=0$ la $-60°$ RAC creşte continuu, deci şi autoaprinderea amestecului final are loc din ce în ce mai tîrziu;

b) pentru o anumită valoare a avansului care depinde de combustibil, curbele care reprezintă variaţia exponentului cinetic m al reacţiei de predetonaţie au un maxim care este mai pronunţat la combustibilul cu un conţinut mai redus în izooctan (fig. 1).



τ_{aa} °RAC
62
58
54
50
46
-25
-30
-35
α_s °RAC
-40
70 % izooctan
60 % izooctan

Fig. 2



W
1 - α_s = -40 °RAC
2 - α_s = -35 °RAC
3 - α_s = -30 °RAC
4 - α_s = -26 °RAC
60 % izooctan
ε = 6 , λ = 0,85
4
3
2
1
-25
-20
-15
-10
-5
0
α °RAC

Fig. 3

Prima concluzie este cunoscută în literatură şi în practică. Astfel pentru a evita detonaţia în motoarele cu aprindere prin scînteie se micşorează avansul la declanşarea scînteii. Presupunerea unanim acceptată pentru a explica acest fenomen [8]...[11], constă în aceea că prin micşorarea avansului o parte a procesului de ardere este deplasată în cursa de destindere, încît amestecul final este supus unui regim de presiuni şi temperaturi mai scăzute, iar presiunea maximă scade şi ea.

În lumina modelului propus pentru descrierea cantitativă a fenomenului de detonaţie, ne-am propus să verificăm această ipoteză. În acest scop condiţiile de lucru cît şi combustibilul au fost însă astfel alese încît detonaţia respectiv autoaprinderea să se producă înaintea p.m.i., aşa cum rezultă din tabelul 1 (cu excepţia experienţei *XIX-392*). Cu alte cuvinte, reacţia se termină înainte de a începe destinderea. Ori atît din tabelul 1 cît şi din fig. 2 se observă că durata reacţiei creşte cu micşorarea avansului la aprindere prin scînteie. Deoarece ipoteza menţionată care explică creşterea lui τ_{aa} prin deplasarea arderii în cursa de destindere nu mai poate fi invocată aici, s-a căutat să se stabilească relaţia între durata fazei iniţiale a reacţiei de predetonaţie $t_0 - t_s$ [7] şi avansul la aprindere.

Tabelul 2

Nr. experienţei	Conţinutul în izooctan % vol.	Avans		t_0	$t_0 - t_s$
		α_s °RAC	t_0 °RAC	°RAC	°RAC
XVI–258	60	–40	20	29	9
XX–431	60	–35	25	31,2	6,2
XVIII–343	60	–30	30	34	4
XIX–378	60	–26	34	35,7	1,7
XV–229	70	–40	20	29,5	9,5
XX–446	70	–35	25	32	7
XVIII–355	70	–30	30	34,2	4,2
XIX–392	70	–26	34	36,5	2,5

Rezultatele experimentale sînt centralizate în tabelul 2 şi reprezentate grafic în fig. 4 şi 5. Este vizibil că în ambele cazuri durata fazei iniţiale variază liniar cu avansul la aprindere şi anume creşte o dată cu acesta, pentru că nivelul de presiuni şi temperaturi devenind mai mic se întîrzie momentul începerii unei reacţii sensibile t_0. Se subliniază că o astfel de variaţie a duratei fazei iniţiale în funcţie de avansul la aprindere prin scînteie se observă şi în procesele de ardere normală. Revenind la problema analizată se poate afirma că creşterea duratei reacţiei de predetonaţie pentru cazurile cînd se micşorează avansul la aprindere prin scînteie, se datoreşte şi deplasării simultane cu avansul a momentului începerii unei reacţii

sensibile t_0 în limitele $t_0 \geqslant t_s$, care interesează în practică. Se crează astfel posibilitatea ca amestecul să ardă normal într-un anumit interval de timp mai scurt decît durata reacției de predetonație.

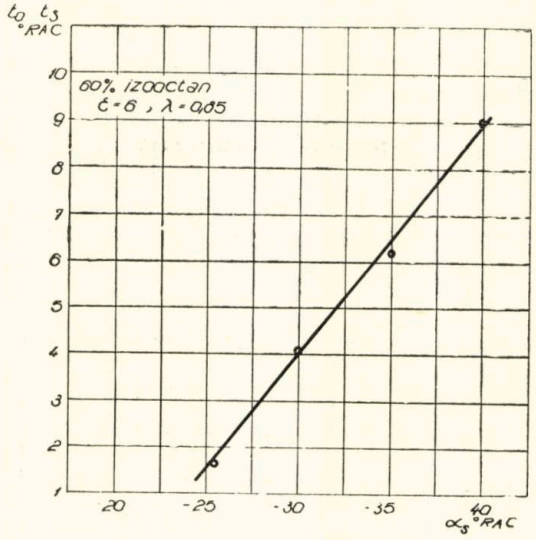


Fig. 4

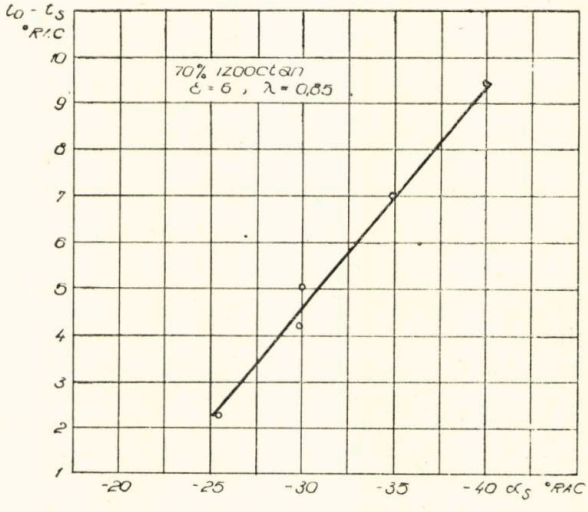


Fig. 5

Se pune astfel pentru prima oară *problema unei completări a interpretărilor date privind influența avansului la aprindere asupra duratei reacției de predetonație.*

În continuare se analizează rezultatele experimentale în legătură cu variația exponentului cinetic m al reacției de predetonație. După cum s-a menționat acest exponent prezintă un maxim mai mult sau mai puțin pronunțat la o anumită valoare a avansului la aprindere prin scînteie pentru un combustibil dat (fig. 1).

Deoarece acest exponent cinetic se calculează ca o funcție a timpului relativ t_0/τ_{aa}, variația liniară a duratei fazei inițiale $t_0 - t_s$ cu avansul la aprindere nu poate explica apariția unui maxim al exponentului cinetic. De aceea se va analiza influența avansului la aprindere asupra duratei fazei principale a reacției care este dată de diferența $\tau_{aa} - t_0$, adică de diferența între durata totală a reacției de predetonație și timpul corespunzător începutului unei reacții sensibile. Rezultatele experimentale respective sînt prezentate în fig. 6 și 7.

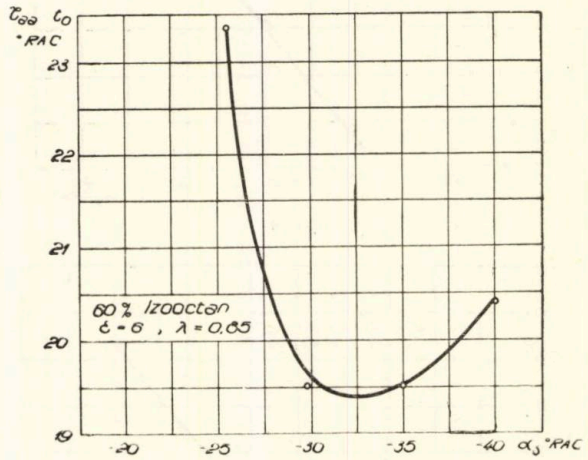


Fig. 6

Se poate constata că pentru fiecare combustibil ce a fost utilizat în experiențe, menținînd aceleași condiții de lucru, există un anumit avans la aprindere pentru care durata fazei principale a reacției atinge o valoare minimă, deci reacția se desfășoară mai rapid decît pentru alte valori ale avansului la aprindere. Este evident că exponentul cinetic m al reacției de predetonație atinge o valoare maximă atunci cînd durata fazei principale devine minimă. Acest fenomen s-ar putea interpreta în felul următor: în domeniul arderii turbulente viteza de propagare a flăcării în cazul unei arderi normale în motor nu mai depinde în mod determinant de viteza de reacție ci de intensitatea turbulenței. După [9], [12], efectul turbulenței se manifestă la începutul fazei principale de ardere prin omogeneizarea amestecului, reducerea temperaturii, diluarea concentrației în centrii activi

etc., rezultînd un efect de frînare și de micșorare a vitezei de propagare a flăcării; pe de altă parte, atunci cînd flacăra este suficient de dezvoltată, turbulența mărește foarte mult efectul de pătrundere și de avansare a elementelor de volum care ard în amestecul din fața frontului de aprindere încît viteza de propagare a flăcării crește, ducînd la micșorarea esențială a durate tei fazei principale de ardere normală. E probabil că și în cazul arderii detonante, turbulența să exercite influențe similare asupra vitezei de propagare a frontului principal de flacără, astfel încît amestecul final să fie

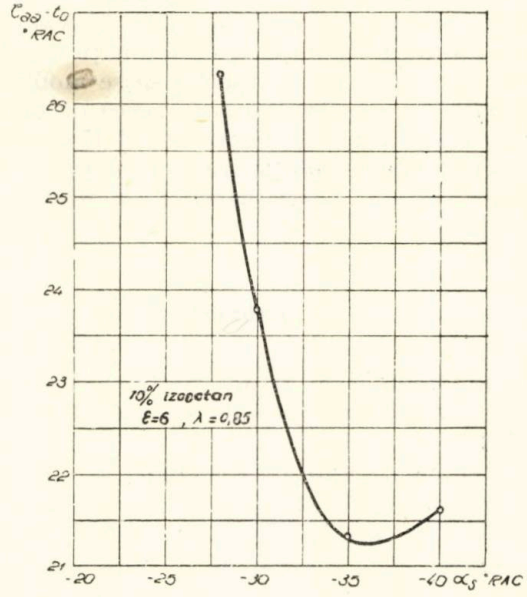


Fig. 7

supus unei creșteri cu atît mai rapide a presiunii și temperaturii cu cît turbulența este mai mare. Pe de altă parte însă turbulența duce la omogeneizarea amestecului final și deci la o concentrație uniformă în produse intermediare de oxidare din acest amestec și împiedică formarea unor concentrații locale mărite în produse intermediare care ar putea provoca focare de autoaprindere volumetrică și deci detonația. În sfîrșit, concentrația mărită în compuși intermediari din amestecul final în comparație cu concentrația corespunzătoare a acestor compuși în cazul arderii normale are ca efect viteze de propagare a flăcării mai mari în ciclurile detonante față de cele nedetonante.

Ținînd seama de complexitatea fenomenului rezultă că în anumite condiții, deci pentru o anumită valoare a avansului la aprindere, factorii gazodinamici, fizici și chimici care duc la accelerarea vitezei reacției de

predetonație devin preponderenți, încît durata fazei principale a acestei reacții devine minimă, respectiv exponentul m atinge o valoare maximă. E probabil că avansul la aprindere prin scînteie corespunzător acestor condiții să fie diferit de cel *optim* care se referă la condițiile de maximă turbulență pentru arderea normală, dar să aibă o valoare apropiată de cel optim.

În acest sens e necesar să se reamintească un fapt cunoscut din practică, care în lumina celor discutate mai sus își găsește pentru prima oară o explicație teoretică bine fundamentată. Astfel micșorarea avansului la aprindere prin scînteie între anumite limite apropiate de valoarea optimă, duce la o micșorare importantă a tendinței spre detonație a combustibilului respectiv, fără ca puterea efectivă a motorului să se modifice prea mult [8]. Un asemenea rezultat se poate explica prin aceea că deplasarea avansului între aceste limite are ca efect o micșorare sensibilă a exponentului cinetic sub valoarea sa maximă și deci evoluția reacției de predetonație se modifică esențial prin creșterea duratei fazei principale a reacției de predetonație.

3. Concluzii

Rezultatele experimentale cît și interpretarea acestora în baza modelului fenomenologic și matematic propus permit să se tragă următoarele concluzii principale:

1. Prin micșorarea avansului la aprindere, durata reacției de predetonație în raport cu momentul de timp zero crește continuu, deci și autoaprinderea amestecului final are loc din ce în ce mai tîrziu.

2. Creșterea duratei τ_{aa} a reacției de predetonație în cazul micșorării avansului la aprindere prin scînteie se datorește nu numai deplasării unei părți a procesului de ardere în cursa de destindere ci și deplasării simultane cu avansul a momentului începerii unei reacții sensibile t_0. În acest sens este necesară o completare a interpretărilor date privind influența avansului la aprindere asupra fenomenului de detonație.

3. Rezultatele experimentale arată că la o anumită valoare a avansului la aprindere prin scînteie, exponentul cinetic pentru un anumit combustibil și pentru condiții de lucru date atinge o valoare maximă, respectiv durata fazei principale devine minimă. Aceasta se explică prin aceea că factorii gazodinamici, chimici și fizici care duc la accelerarea vitezei reacției de predetonație devin preponderenți în astfel de cazuri.

4. Se propune o interpretare a unui efect cunoscut din practică în legătură cu micșorarea importantă a cifrei octanice a combustibilului necesară arderii normale, atunci cînd se micșorează avansul la aprindere între anumite limite față de avansul optim și anume că o astfel de deplasare a avansului are ca efect o micșorare sensibilă a exponentului cinetic al reacției

de predetonaţie sub valoarea sa maximă încît se asigură creşterea duratei fazei principale a reacţiei şi implicit durata totală a acesteia.

Primită la 18 VII 1970

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de termotehnică şi maşini termice

BIBLIOGRAFIE

1. Peretz D., *Über ein Modell der klopfenden Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2.*
2. Peretz D., *Kinetische Gleichungen für Vorreaktionen im Ladungsrest bei klopfender Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, *1—2.*
3. Peretz D., *Die Korrelation zwischen den kritischen thermodynamischen Grössen und der Vorreaktion im Ladungsrest bei klopfender Verbrennung in Ottomotoren.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1969, **XV (XIX)**, s. IV, *3—4.*
4. Peretz D., *A new Possibility of Studying Experimentally the Knock of Spark-ignition Engines.* Conf. mot. ard. int., Bucureşti 1970, Preprint I.n.
5. Peretz D., Ghibu C., *Instalaţie şi metodică experimentală pentru studiul detonaţiei în motoarele cu aprindere prin scînteie şi în motoarele antrenate.* Constr. maş., 1971, **XXIII**, *2.*
6. Peretz D., *Influenţa rezistenţei la detonaţie a combustibililor asupra reacţiei de predetonaţie în motorul antrenat.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1970, **XVI (XX)**, s. IV, *1—2.*
7. Peretz D., *Contribuţii cu privire la caracterizarea rezistenţei la detonaţie a combustibililor utilizaţi în motoarele cu aprindere prin scînteie.* Constr. maş., 1971, **XXIII.**
8. Aramă C. ş.a., *Combustibili şi lubrifianţi pentru motoare.* Ed. tehn., Buc. 1962.
9. Aramă C., Grünwald B., *Motoare cu ardere internă. Procese şi caracteristici.* Ed. tehn., Buc., 1966.
10. Lester C.L., *Combustion Engine Processes.* Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1967.
11. Löhner K., Müller H., *Gemischbildung und Verbrennung im Ottomotor. List Verbrennungskraftmaschinen.* Springer-Verlag, Wien—New York, 1966.
12. Cernea R., *Contribuţii la studiul influenţei turbulenţei asupra vitezei de propagare a flăcării în arderea normală din motoarele cu aprindere prin scînteie.* Disertaţie, Inst. polit. Iaşi, 1963.

NEUE ERKENNTNISSE ÜBER DEN EINFLUSS DER VORZÜNDUNG AUF DAS KLOPFEN IN OTTOMOTOREN

(Zusammenfassung)

In Verbindung mit dem Einfluss des Zündzeitpunktes auf das Klopfen werden folgende wichtigere Schlussfolgerungen gezogen:

1. Wenn der Wert der Vorzündung verkleinert wird, wächst die Dauer der Vorreaktion (im bezug zum Zeitpunkt $t = 0$) stetig (Abb. 2).

2. Die Dauer der Vorreaktion τ_{aa} vergrössert sich, wenn wir die Vorzündungswerte verkleinern, nicht nur durch die Verschiebung des Verbrennungsprozesses nach dem o.T., so dass der Restgas kleinern Drucken und Temperaturen ausgesetzt ist, sondern auch dadurch, dass sich gleichzeitig mit der Vorzündung, der Zeitpunkt t_0 verschiebt, der einer wahrnehmbaren Reaktion entspricht. In diesem Sinn ist es notwendig, die Auslegungen in Verbindung mit dem Einfluss der Vorzündung auf die Dauer der Vorreaktion zu ergänzen.

3. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass für einen gewissen Wert der Vorzündung, der vom Kraftstoff und den Arbeitsbedingungen abhängt, der kinetische Exponent m einen Höchstwert erreicht (Abb. 1). In solchen Fällen hat die Dauer der Vorreaktionshauptphase den kleinsten Wert (Abb. 6 und Abb. 7). Das könnte man dadurch erklären, dass unter gewissen Arbeitsbedingungen diejenigen Faktoren (gasodynamische, chemische und physikalische), welche die Beschleunigung der Vorreaktion hervorrufen, entscheidend auf den Verlauf derselben wirken.

4. Es wird eine theoretische Auslegung der aus der Praxis bekannten Tatsache vorgeschlagen, derzufolge man eine wichtige Verminderung der für eine normale Verbrennung nötigen OZ des Kraftstoffes herbeiführen kann, wenn der Vorzündungswert zwischen gewissen Grenzen um den Bestwert verändert wird. Solch eine Verschiebung der Vorzündung führt eine starke Verkleinerung des kinetischen Exponenten gegenüber dem Höchstwert herbei, so dass es die Möglichkeit gibt, die Dauer der Hauptphase bzw. die Dauer der ganzen Vorreaktion zu vergrössern.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

D. K. 621.43; 621.694

ANWENDUNGEN DER ÄHNLICHKEIT BEI DER BERECHNUNG DER PARAMETER DES EINSPRITZPROZESSES [1])

VON

EMIL GAIGINSCHI, MIRCEA ZUGRĂVEL, M. POPESCU
und RADU GAIGINSCHI

1. Vorwort

Um Lösungen zu finden, die, der Verbesserung des bei uns im Lande hergestellten Einspritzsystems dienen sollen, wurden eine Reihe von Forschungsarbeiten gemacht, Arbeiten die sich in erster Reihe auf das Auffinden einer leichten und genauen Methode zur Bestimmung der Qualität einer Zerstäubung beziehen.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Wege gefolgt:

a) der erste bestand in der Bestimmung der Zerstäubungscharakteristiken mit Hilfe von Formeln, welche auf Grund nichtdimensionaler Kriterien von anderen Forschern bestimmt wurden;

b) der zweite war ein praktischer Weg und die Arbeitsmethode stammt von unserem Kollektiv.

Um die Qualität der Zerstäubung durch Berechnungen zu bestimmen, verwenden wir die von A. S. Lischewski vorgeschlagene Formel, und zwar:

$$D_k = 2aE\,(\rho\,We)^{-0,266}\,\mathcal{M}^{0,0735},$$

in welcher: $2a = d_c$ — Durchmesser der Öffnung des Zerstäubers, m; $\rho = \rho_2/\rho_1$ — Dichtenkriterium; ρ_1 — Treibstoffdichte, kgf.s^2/m^4; ρ_2 — Dichte des Mediums, in welchem die Einspritzung gemacht wird, kgf.s^2/m^4; $We = U^2\rho_1 d_c/\sigma$ — Weberskriterium; U — Fliessgeschwindigkeit des Treibstoffes durch die Öffnung des Zerstäubers, m/s; σ — Oberflächenspannung des Treibstoffes, kgf/m^2; $\mathcal{M} = \eta_1^2/(\rho_1 d_c \sigma)$ — Kriterium $\mathcal{M}$; η_1 — dyna-

[1]) Veröffentlicht bei der republikanischen wissenschftlichen Tagung „Bau, Herstellung und Ausbeutung der Kraftfahrzeuge", Braschov, den 16—18 Dezember 1965.

mische Viskosität des Treibstoffes, kgf.s/m^2 ; D_K — Durchmesser des Treibstofftropfens; E — Konstant, deren Wert vom Bau des Zerstäubers abhängig ist.

2. Die verwendete Methode

Um auf praktischem Wege die Zerstäubungscharakteristiken zu bestimmen, wählten wir eine eigene Methode, verwendeten eine Methode, die vom Laboratorium für Motoren mit innerer Verbrennung des Jassy—Polytechnikums gebaut wurde.

Die verwendete Methode gehört zu den direkten Methoden zur Bestimmung dieser Charakteristiken und besteht in folgendem: die Tropfen des zerstäubten Treibstoffes werden auf einer mit einer besonderen Substanz (0,75 g Gelatine , 0,03 g Natriumoleat, 0,5 cm^3 Glyzerin, alle in 6 cm^3 destilliertem Wasser gelöst) bedeckten Glasplatte aufgefangen, während das Zählen und Messen der Tropfen mit einem mit Okular mit mikrometrischer Skala versehenen Mikroskop durchgeführt wurde. Die Messergebnisse wurden in Tabellen eingetragen, nachdem die Verbesserungen am Durchmesser der Tropfen durchgefürt wurden. Auf Grund dieser Tabellen wurden die Verteilungskurven gezogen.

Die praktische Installation war so gedacht, dass sie das Auffangen eines Teils der Tropfen, die in einer einzigen Einspritzung enthalten sind erlaubt, während die Zerstäubung des Treibstoffes unter Bedingungen durchgeführt wird, die nach dem verfolgten Zwecke vom Erprober varändert werden können.

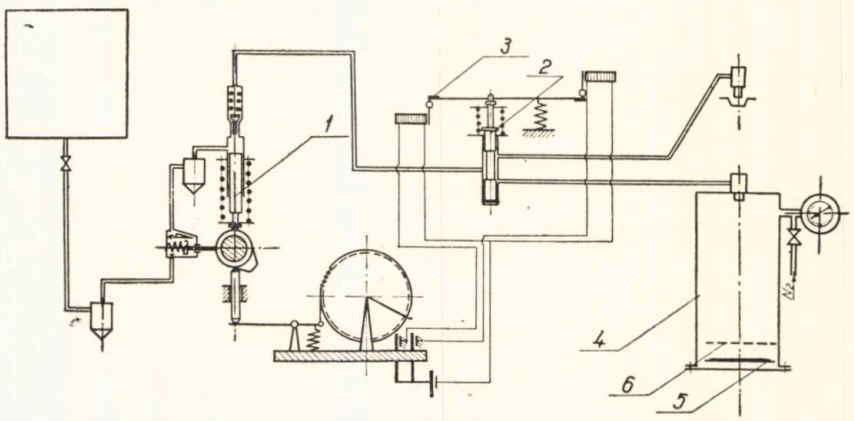


Abb. 1. — Schema der praktischen Installation.

Die Einspritzpumpe *1* wird mit Hilfe eines Elektromotors auf die vom Versuch verlangte Drehzahl gebracht. Der Treibstoff gelangt zum Injektor durch einen Verteiler mit Schieber *2*; der Zweck des Verteilers ist, den

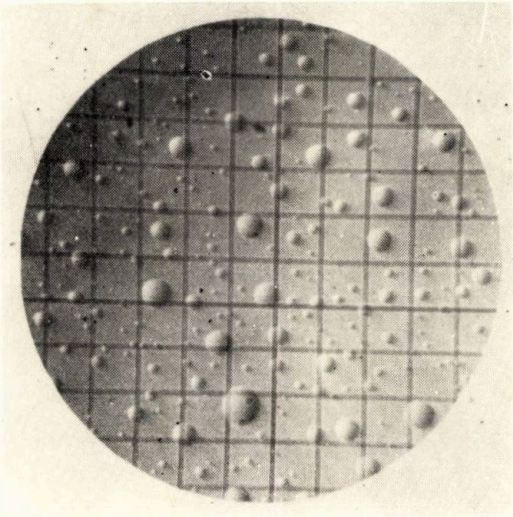


Abb. 2. — Mikrophotographien der Platte auf der zerstäubte Treibstoff aufgefangen wurde. 1 Tst. = 50 μ.

Treibstoff der vom Kolben der Pumpe bei einem Hub geliefert wird, zum Injektor zu schicken. Das Ventil wird durch den Kolben der Einspritzpumpe mit Hilfe eines elektromagnetischen Relais *3* dirigiert.

Der Injektor fürht den Treibstoff in eine Glocke *4*, in welcher sich die mit dem Auffangmedium bedeckte Glasplatte *5* befindet. Damit die Zahl der aufgefangenen Tropfen nicht zu gross sei, wird ein Blendesystem *6* verwendet.

3. Berechnungs- und Probebedingungen

In diesem ersten Teil der Arbeit verfolgten wir die Gegenüberstellung der durch Berechnungen erhaltenen Ergebnisse und derer, die auf praktischem Wege erhalten wurden. Die einzuhaltenden Arbeitsbedingungen waren:

a) physikalische Eigenschaften des Treibstoffes: spezifisches Gewicht, $\gamma_1 = 0{,}86$ gf/cm^3; kinematische Viskosität, $\nu_1 = 0{,}065$ cm^2/s; Oberflächenspannung, $\sigma = 0{,}027$ gf/cm^2.

b) Funktionierungs- und Baucharakteristiken der Pumpe und des Injektors: Kolbendurchmesser, $d = 8$ mm; der äquivalente Durchmesser der Öffnung des Zerstäubers, $d_e = 0{,}452$ mm; Hebungsdruck der Zerstäubernadel, $p = 125$ kgf/cm^2; maximaler Einspritzdruck, $p_{1\max} = 300$ kgf/cm^2; Drehzal der Achse der Einspritzpumpe, $n = 700$ rot/min; Durchflussmenge des Treibstoffes in einem Zyklus, $g_c = 0{,}0484$ gf/Zyklus.

Ergebnisse. Nach den Berechnungen und Versuchen erhielt man folgende Ergebnisse:

Durchschnittlicher Tropfendurchmesser, berechnet under den obigen Bedingungen mit Hilfe der angegebenen Formel: $D_K = 21{,}99 \approx 22\ \mu$.

Durchschnittlicher Tropfendurchmesser, mit den praktisch aufgestellten Verteilungskurven bestimmt: $D_K = 27\ \mu$.

Bemerkungen. Durch den Vergleich der beiden auf zwei verschiedenen Wegen erzielten Ergebnisse sieht man, dass die Verwendung einer Berechnungsformel anstelle einer praktischen Methode zur Bestimmung der Qualität einer Zerstäubung noch fraglich ist. Diese Nichtübereinstimmung der Ergebnisse ergibt sich unserer Meinung nach vor allem aus den Schwierigkeiten eine entsprechende Berechnungsformel zu finden, in der alle Faktoren, die die Zerstäubung des Treibstoffes beeinflussen und bestimmen, den ihrer Wichtigkeit nach entsprechenden Platz einzunehmen.

Bei den durchführten Versuchen erschein aber eine Reihe störender Phänomene, welche unter gewissen Bedingungen die Ergebnisse stark beeinflussen können. So bemerken wir folgendes:

a) Abhängigkeit der Ergebnisse von der Dauer, die die mit dem Auffangsmedium bedeckte Platte dem Tropfenregen ausgesetzt wurde.

b) Veränderung des Aussehens der Platte mit der Zeit, nachdem der Auffangsprozess beendet war.

Wenn die Auffangsplatte eine kurze Zeit (1''...5''), unter dem Tropfenregen gehalten wird, so heben die Mikrophotographien das Aufsetzen einer kleinen Zahl von Tropfen mit grossem Durchmesser hervor, also wird der durchschnittliche Durchmesser den man bemerkt, einen hohen Wert haben in Nichtübereinstimmung mit der wirklichen Feinheit des Strahls. Um die Auffangszeit erhöhen zu können, ohne dass ein Zusammenkleben des Treibstoffes auf der oberfläche der Platte vor sich geht, wurde ein bewegliches Blendesystem erfunden, mit dessen Hilfe die Zone der Auffangplatte, die dem Tropfen ausgesetzt ist, sich ständig ändert, so dass das Auffangen nun fortlaufend vor sich ging und zwar eine optimale Dauer, die bei allen Versuchen konstant gehalten werden kann.

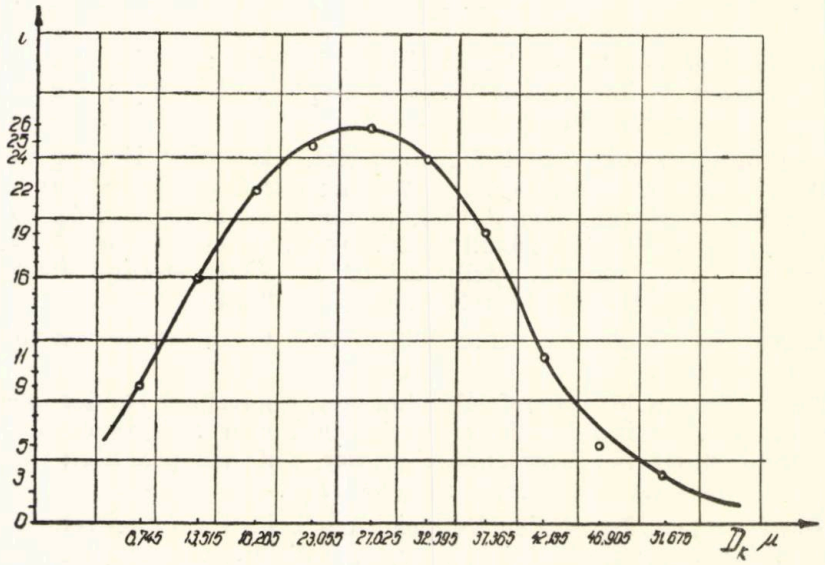


Abb. 3. — Verteilungskurve der Tropfen ihrer Grösse nach.

Gleichzeitig bemerkt man auch eine Veränderung des Aussehens der Platte, nachdem der Auffangsprozess der Tropfen beendet war ; indem man die Weise in der diese Veränderungen vor sich gehen, Rechnung trägt, kann man über rapide Veränderungen, die die kurze Zeit nach dem Auffangsprozess vor sich gehen und über langsame Veränderungen, sprechen.

Die rapiden Varänderungen bestehen in der Verteilung jener grossen Tropfen, die sich als pulsierende Fädchen auf der Platte aufsetzen. Diese Art Tropfen tritt besonders in den Zusammenballzonen auf.

Abb. 4 gibt die aufeinanderfolgenden Photographien zweier Tropfen dieser Art wieder. Man sieht, dass die Zerteilung immer in der Zone stattfindet, wo Knoten vorhanden sind.

a

b

Abb. 4. — Rapide Veränderung des Aussehens der Auffangsplatte durch Zerteilung der Tropfen die sich als pulsierende Tropfen aufgesetzt haben.

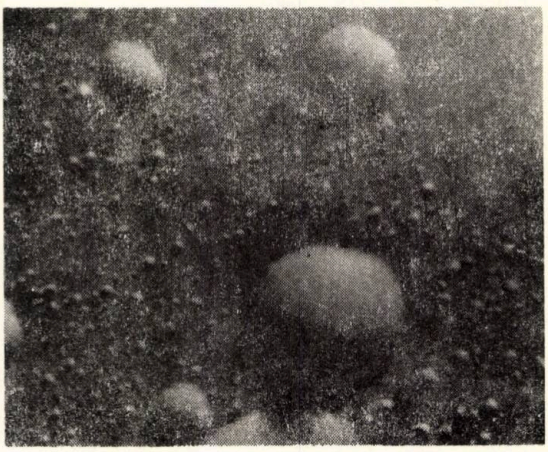


Abb. 5 — Langsame Veränderung des Aussehens der Auffangsplatte durch Auftreten eines gleichförmigen Feldes mit falschen Tropfen.

Die langsamen Veränderungen der Platte bestehen in dem Erscheinen von Gebilden, die das Aussehen eines Feldes mit sehr kleinen Tropfen haben (Abb. 5).

Diese Erscheinungen kann man verhindern, wenn ihrem Erscheinen nicht günstige Bedingungen geschaffen werden, und zwar:

a) das Auftreten der Zusammenballzonen wird verhindert durch das Verwenden eines richtigen Blendesystems, und

b) durch die Verwendung eines Auffangsmediums mit entsprechenden Eigenschaften.

4. Schlussfolgerungen

1. Das Verwenden der Berechnungsformeln zur Bestimmung des durchschnittlichen Durchmessers, der durch einen Zerstäubungsprozesse erhaltenen Tropfen, muss mit einer gewissen Zurückhaltung gemacht werden.

2. Das Aufftreten von Fehlern bei der praktischen Direktbestimmung der Qualität der Zerstäubung kann verhindert werden durch die Benutzung eines Auffangsmediums mit entsprechenden Eigenschaften.

Eingegangen am 8. I 1970

Technische Hochschule, Jassy,
Laboratorium für Motoren mit innerer Verbrennung

LITERATURVERZEICHNIS

1. Лышевский А. С., *Процессы распыливаня топлива дизельными Форсунками.* Машгиз, М., 1963.
2. Rancu L.N., Tövissi L., *Statistica matematică cu aplicaţii în producţie.* Ed. Acad. R.P.R., 1963.
3. Zugrăvel M., *Consideraţiuni asupra perfecţionării metodelor directe de determinare a caracteristicilor de pulverizare.* Bul. Inst. polit. Iaşi, 1961, **VII (XI)**, *1—2.*

APLICAŢIILE SIMILITUDINII LA CALCULUL PARAMETRILOR PROCESULUI DE INJECŢIE

(Rezumat)

Se compară, din punct de vedere al preciziei rezultatelor, două metode de determinare a diametrului mediu al picăturilor de combustibil, în cazul injecţiei mecanice.

Se pune în evidenţă caracterul limitat al relaţiilor de calcul empirice, datorită numărului mare de factori care influenţează fenomenul de pulverizare.

Se indică, de asemenea, sursele de erori din cadrul metodei experimentale analizate şi modalitatea de evitare a acestora.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. D. 621.694

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉROSION CAVITATIONALE DANS LES CONDUITS DE HAUTE PRESSION DES SYSTÈMES D'INJECTION SOUS L'INFLUENCE DES ULTRASONS

PAR

EMIL LĂZĂRESCU et AL. BÎRJOIANU

1. Introduction

Dans le travail ci-présent on examine le comportement des matériaux dans les conduits d'injection du point de vue de l'érosion cavitationale. On a étudié par voie expérimentale d'une part l'influence des ultrasons sur l'érosion cavitationale dans les conduits de haute pression des systèmes d'injection, et d'autre part, l'influence des vibrations de basse fréquence sur l'érosion cavitationale.

Les articles publiés dans la littérature [1] ... [7] ne s'occupent pas de la résistance des matériaux qui entrent dans la construction des éléments d'un système d'injection à l'égard de l'érosion cavitationale. Ce travail expérimental essaie de compléter cette carence. Dans ce but, mentionnons le fait qu'il n'existe pas de standards dans le choix des matériaux résistants à la cavitation. De même, la protection contre les avaries provoquées par la cavitation n'est pas réalisée à présent dans les systèmes d'injection menacés de cavitation; mais l'érosion cavitationale peut être pratiquement éliminée et les avaries de ce genre peuvent être réduites.

2. Technique de la recherche

Dans une première étape de la recherche, on a étudié la résistance des matériaux à l'égard de l'érosion cavitationale en conditions de laboratoire. Dans ce but on a tâché de provoquer le phénomène de cavitation avec de différents gas-oils utilisés chez nous, à l'aide des ultrasons.

On a comparé la dimension de la destruction cavitationale de certaines preuves d'acier à la fréquence de 1 000 ... 2 000 kHz et à des intensités différentes du champ ultrasonore. Ces preuves étaient constituées d'échantillons de 50 mm longueur et un diamètre de 6 mm, obtenus par le sectionnement d'un set de 4 conduits neufs de haute pression, provenant d'un moteur de tracteur D-103. Ces preuves ont été placées au-dessus du générateur ultrasonore à l'intérieur du gas-oil, d'après une direction parallèle au plan de la petite plaque de piézo-quartz.

Le degré de destruction des pièces, comme résultat de l'érosion cavitationale, a été déterminé d'après la différence en poids des éprouvettes soumises aux ultrasons et non pas traitées avec les ultrasons, en utilisant une balance microanalytique avec une précision de 10^{-5} grammes. On a déterminé la perte en poids de la preuve érodée par des ultrasons, fait possible puisqu'on a pu facilement éloigner les produits d'érosion. Les résultats expérimentaux ont été exprimés par l'indice gravimétrique ou parfois par l'indice de pénétration de l'érosion [6], qui est le principal critère d'appréciation quantitative de l'érosion, et qu'on pourrait utiliser à la projection de certains pièces et organes de machines de même que pour la détermination de leur durée de fonctionnement.

L'indice gravimétrique d'érosion exprimé couramment en grammes/m² h, est défini par la variation du poids de la preuve à la suite de l'érosion sur l'unité de surface et en unité de temps :

$$K = \frac{\Delta g}{st}, \tag{1}$$

où Δg représente la variation du poids de la preuve due à l'érosion cavitationale exprimée en grammes ; s — la surface de la preuve, exprimée en m² ; t — la durée de l'exposition de la preuve aux radiations ultrasonores, exprimée en heures.

L'appréciation de l'érosion cavitationale à l'aide de l'indice gravimétrique, ne tenant pas compte du poids spécifique du métal, ne met pas en évidence le fait que, pour la même quantité de matériau érodé, les différents métaux diminuent leur épaisseur en proportions différentes. Aussi, la transformation des données gravimétriques obtenues par des déterminations expérimentales directes dans un coefficient caractéristique du rappetissement de l'épaisseur du métal, c'est-à-dire par un indice p qu'on a conventionnellement appelé *indice de pénétration de l'érosion cavitationale*, est intéressante.

Si K est exprimé en grammes/m²h et γ — le poids spécifique en g²/cm³, il résulte

$$p = \frac{K\,300}{\gamma\,10\,000}\ (\text{mm/mois})\ ; \tag{2}$$

on a pris le nombre 300, en considérant qu'un tracteur travaille continuellement 10 heures par jour pendant 30 jours.

3. Dispositif expérimental ultrasonore

L'installation expérimentale este composée des parties suivantes :

a) un oscillateur (fig. 1) avec une gamme étendue de fréquences qui peut être prévu, à la nécessité, soit d'une lampe OT—100, soit d'une lampe SRS—304 (à une tension anodique de 2000 volts on peut obtenir, par exemple avec la lampe OT—100, un courant anodique de 150 mA) ;

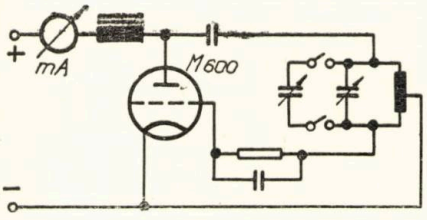


Fig. 1. — L'oscillateur de haute fréquence.

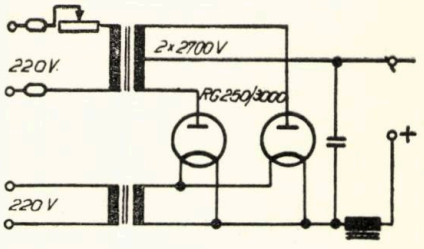


Fig. 2. — Le redresseur.

b) un redresseur pourvu de deux lampes RG—250/3000, pour le redressment de la tension alternative de 1500...2500 volts, donnée par un transformateur adéquat, isolé en huile (fig. 2) ;

c) le générateur d'ultrasons proprement-dit présenté dans la fig. 3 et composé d'une petite plaque de quartz Q qui est maintenue entre les deux anneaux métalliques par une légère pression provenue des ressorts dont le générateur d'ultrason est pourvu.

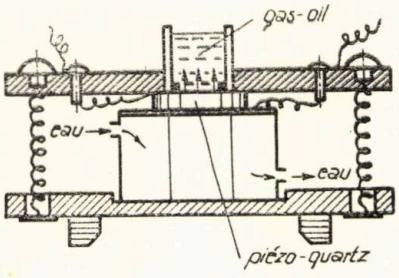


Fig. 3. — Le générateur d'ultrasons.

Dans les recherches expérimentales, on a employé deux quartz piézo-électriques, à savoir : un avec la fréquence propre de 2000 kHz et la surface utilisable de 5 cm² et l'autre ayant la fréquence propre de 1000 kHz et une surface utilisable de 18 cm².

Les quatre type de gas-oils indigènes employés ont les caractéristiques données dans le tableau 1.

Tableau 1

Type du gasoil[1])	Indice Diesel	Densité g/cm³	Acidité organique $\frac{mgKOH}{100ml}$	Point de congélation °C	Viscosité °E à 20 °C
gas-oil *1*	55	0,850	4,48	+ 5	1,37
gas-oil *2*	53	0,843	3,36	−15	1,31
gas-oil *3*	48	0,853	2,80	− 5	1,55
gas-oil *4*	47	0,857	2,24	−20	1,46

[1]) gas-oil *1* — $\rho = 0{,}850$; gas oil *2* — $\rho = 0{,}843$; gas-oil *3* — $\rho = 0{,}853$; gaz-oil *4* — cetan.

4. Résultats expérimentaux

Par un choix correspondant de l'installation expérimentale et par un réglage adéquat de l'intensité et de la fréquence de la radiation ultrasonore et de la température du liquide, on a réalisé la possibilité d'obtenir des résultats réproductibles dans les mêmes conditions expérimentales. La cellule de gas-oil a été refroidie en permanence par un serpentin d'eau pour maintenir la température à des valeurs comprises entre 35° et 40°C. Dans ces conditions, chaque preuve a été irradiée par des ultrasons pendant 1...3 heures pour chaque valeur du courant anodique de l'oscillateur. La quantité de bulles créée, qui montaient vers la surface du gas-oil, ainsi que leur dimension, était directement proportionnelle avec l'intensité du champ ultrasonore dans la zone du liquide considéré. Si la force de la radiation ultrasonore devenait insuffisante, on constatait qu'il ne se formaient pas des bulles (absence de la cavitation). C'est la raison pour laquelle on ne pouvait pas travailler avec des courants anodiques de moins de 40...50 mA.

Les résultats des expériences avec des ultrasons sont donnés sous forme de graphiques dans la fig. 4. Chaque point de ces courbes représente la valeur moyenne de 5 déterminations, la dispersion des valeurs n'est plus grande que 10... 15%.

La fig. 4 représent la variation de l'indice gravimétrique d'érosion cavitationale en fonction de l'intensité de la radiation ultrasonore [$K = f(I)$], pour les gas-oil *1*, *2*, *3* et *4* et dans les conditions expérimentales suivantes : $f = 1000$ kHz, $t = 3$ heures, $\theta_1 = 25$°C et $\theta_2 = 80$°C.

On remarque que dans le cas des gas-oils *1*, *2* et *3*, la variation de l'indice gravimétrique d'érosion cavitationale a le même caractère . Elle correspond à des érosions faibles jusqu'à une intensité du courant anodique

de 80...90 mA ; après cette portion de courbe, la dépendance devient linéaire. Donc, à des intensités plus grandes du champ ultrasonore, la variation de l'indice gravimétrique par rapport à l'intensité de la radiation ultrasonore, outre le caractère linéaire met aussi en evidence le développement rapide de l'érosion. Aux intensités élevées de la radiation ultrasonore (courant anodique $I > 100$ mA), la destruction par cavitation est directement propotionnelle à l'intensité du champ ultrasonore et à la durée de la radiation.

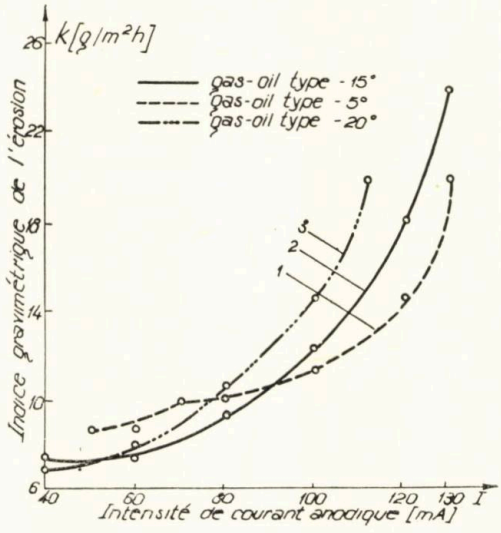


Fig. 4 — Résultats des expériences.

Comme on l'a déjà montré, dans ces expériences, la dimension de la portion non-linéaire du graphique dépend de la surface de la pièce soumise aux ultrasons ; aux preuves (échantillons) qui ont la surface polie, la première portion non-liniéaire du graphique est plus grande.

À l'aide des données expérimentales, on a ensuite calculé l'indice p de pénétration de l'érosion cavitationale produite par les ultrasons. Les valeurs calculées sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

Type du gas-oil	Radiation ultrasonore			K	p
	Fréquence kKz	Intensité mA	Durée heures	g/m²h	mμ/mois
gas-oil *1*	1 000	100	1	11,25	430
gas-oil *2*	1 000	100	1	13,6	520
gas-oil *3*	1 000	100	1	14,1	540
gas-oil *4*	1 000	100	1	14,3	550

De l'examen des données contenues dans le tableau 2, on constate que l'amoindrissement mensuel de l'épaisseur du matériau par érosion cavitationale dans les conduits d'injection soumis à la radiation par des ultrasons d'une fréquence de 100 kHz et d'une intensité de 100 mA, est compris entre 430 millimicrons dans le cas du gas-oil *1* et 550 millimicrons dans le cas du gas-oil *4*.

5. Conclusions

Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent d'établir les conclusions suivantes :

1. La recherche du comportement des matériaux dans les conduits de haute pression des systèmes d'injection quant à l'érosion cavitationale effectuée à l'aide des générateurs ultrasonores, présente les avantages suivans :

a) les conditions de sollicitations érosives peuvent être facilement changées et le phénomène même de cavitation peut être facilement modelé d'après les paramètres désirés par l'expérimentateur ;

b) consommation réduite de liquides et de matériaux nécessaires pour les essais ;

c) consommation réduite d'énergie électrique nécessaire à l'expérimentation ;

d) espace réduit nécessaire pour la recherche ;

e) la durée d'une expérience peut être de quelques heures seulement ;

f) les preuves peuvent être soumis à des sollicitations de cavitation facilement à reproduire.

2. Les désavantages de la méthode ultrasonore de recherche de l'érosion cavitationale dans les conduits d'injection peuvent être résumés de la manière suivante :

a) les résultats des experiences ne peuvent être utilisés que qualitativement en pratique ;

b) les pertes en poids des preuves érodées sous l'influences des ultrasons étant plus grandes par rapport à celles réelles, ces résultats ne fournissent que des valeurs relatives pour des comparaisons.

3. Après une durée d'expérimentation comprise entre 24 et 100 heures, on obtient des pertes en poids mesurables aux preuves soumis à l'érosion cavitationale.

4. L'amoindrissement mensuel moyen de l'épaisseur du matériau dans les conduits d'injection par érosion cavitationale sous l'influence des ultrasons d'une fréquence de 1 MHz varie entre 430 et 550 millimicrons.

Reçue le 5 VI 1969

Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Jassy

BIBLIOGRAFIE

1. Angelo Raffaele G., *Un fenomeno di cavitazione nei polverizzatori e sua influenza sui depositi nei motori Diesel.* La Ricerca sperimentale, 1961, pp. 1—12.
2. Pischinger A., *Gemischbildung und Verbrennung in Dieselmotoren.* Wien—Verlag, 7, 1957, S. 187—197.
3. Burman Paul G., *Fuel Injection and Controls for Internal Combustion Engines.* New York, 1962, pp. 49—52.
4. Huber E.W., *Messung der Hubbewegung eines Druckventiles in einer Einspritzpumpe.* MTZ, 1963, *8*, S. 284—285.
5. Popa B., Silaşi C., Băţagă N., *Rodarea şi uzura motoarelor cu ardere internă.* Ed. tehn., Buc., 1967, pp. 297—303.
6. Hagimas Gh., Firoiu C., *Coroziunea şi protecţia metalelor.* Ed. tehn., Buc., 1963, pp. 15—17.
7. Bäcker A., Herzog E., Valero A.M., *Contribution à l'étude de la résistance à corrosion des acies inoxydables au soufre.* Revue de la Métallurgie, septembre 1965, pp. 823—834.
8. Wiegand H., Schulmeister R., *Über die Wirkung von Korrosionsschutzmitteln auf die Werkstorffzerstörung durch Errosion.* 1966, MTZ, **27**, *5*, S. 183—191.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL EXPERIMENTAL AL EROZIUNII CAVITAŢIONALE ÎN CONDUCTELE DE ÎNALTĂ PRESIUNE ALE SISTEMELOR DE INJECŢIE, SUB ACŢIUNEA ULTRASUNETELOR

(Rezumat)

Se studiază experimental influenţa ultrasunetelor asupra eroziunii cavitaţionale în conductele de înaltă presiune a sistemului de injecţie la un motor D—103.

Pe baza datelor experimentale obţinute, se calculează indicele gravimetric şi indicele lunar de penetraţie a eroziunii cavitaţionale, pentru un regim de funcţionare a tractorului de 300 ore lunar.

Explicaţia figurilor

Fig 1. — Oscilatorul de înaltă frecvenţă.
Fig 2. — Redresorul.
Fig 3. — Generatorul de utrasunete.
Fig 4. — Rezultatele experimentale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ, TEHNICĂ

D. C. 621.833; 534.83

INFLUENCE OF DIFFERENT PARAMETERS CONCERNING THE GEAR NOISE REDUCTION

BY

V. MERTICARU

1. General Considerations

The question of gear noise has begun to be studied by more and more research workers. This problem has the following main aspects: measuring the noise produced by gears, quantitative estimation of the influence of different factors on gear noise, comparison between the influences mentioned above and recommended metods for diminishing the noise.

The subjective [13], as well as objective methods [6], [11], are used for noise measuring. Special reference materials [2], [3], [9] and [10] point out the exclusively use of objective measuring methods.

The different measuring conditions and especially the different acoustic characteristics of the rooms where these measures are made arrise great difficulty if one compares the results obtained by different research workers. This situation has postponed the elaboration of standardy values regarding the gear quality depending on the noise.

2. Estimation of the Influence of Different Factors on Diminishing Gear Noise

The influence of different parameters on noise produced by gears is best estimated by the difference ΔL in decibel (dB) between two levels of acoustic pressure corresponding to two different values of the studied parameter. The level L, (dB), of acoustic pressure is expresed by means of equation,

$$L = 20 \lg \frac{p}{p_0}, \tag{1}$$

where p is the real acoustic pressure in N/m^2; $p_0 = 2\,10^{-5}\ N^2/m$ — the reference acoustic pressure. For two different values of a parameter in which we are interested (e.q. profile displacement, deviation of tooth di-

rection, etc.) by measuring one can obtain two different valeus of the acoustic pressure level L_1 and L_2, which are given by $L_1 = 20 \lg(p_1/p_0)$ and $L_2 = 20 \lg (p_2/p_0)$. Supposing that $p_2 < p_1$, the difference $L_1 - L_2$ is $\Delta L = L_1 - L_2 = 20 \lg(p_1/p_2)$, then

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{\Delta L}{20}}. \tag{2}$$

The ratio p_2/p_1 allow us to find the reduction of acoustic pressure Δp in percentage when the difference ΔL between two levels L_1 and L_2, ΔL (in dB) is known. Thus

$$\Delta p\,\% = \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) 100\ . \tag{3}$$

For equal differences ΔL correspond equal percentage reductions Δp % for acoustic pressure, having no importance the value of level L_1. This allow us to estimate the decreasing of noise influence on human organism in every case.

Fig. 1 ilustrates the variation of percentage reduction of acoustic pressure Δp% as function of the difference ΔL.

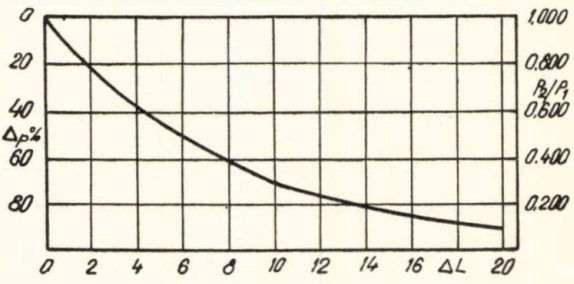


Fig. 1. — The percentage reduction Δp% of acoustic pressure p_2 from acoustic pressure p_1, depending on the difference ΔL(dB) between the two levels of acoustic pressure L_1(dB) and L_2(dB)($p_2 < p_1$).

For a difference $\Delta L = 14$ dB corresponds a reduction of acoustic presure equal to 80%, the ratio $p_2/p_1 = 0{,}2$ and the level L_1 of acoustic pressure having no influence (Fig. 1).

The reduction of acoustic pressure level due to the variation of different parameters of gears is given sintetically in Figs. 2, 3 and 4 [2], [3], [7], [9], [11]. The analysis of these figures allows some conclusions to be point-ed out.

The increasing of modulus conduces to a decreasing of covering degree, reduction of teeth rigidity and increasing of sliding, and finally it produces the increasing of noise. Hower, the increasing of modulus diminishes the total level of acoustic pressure because the number of the impulses which produce noise, decrease (curve *1*, Fig. 2).

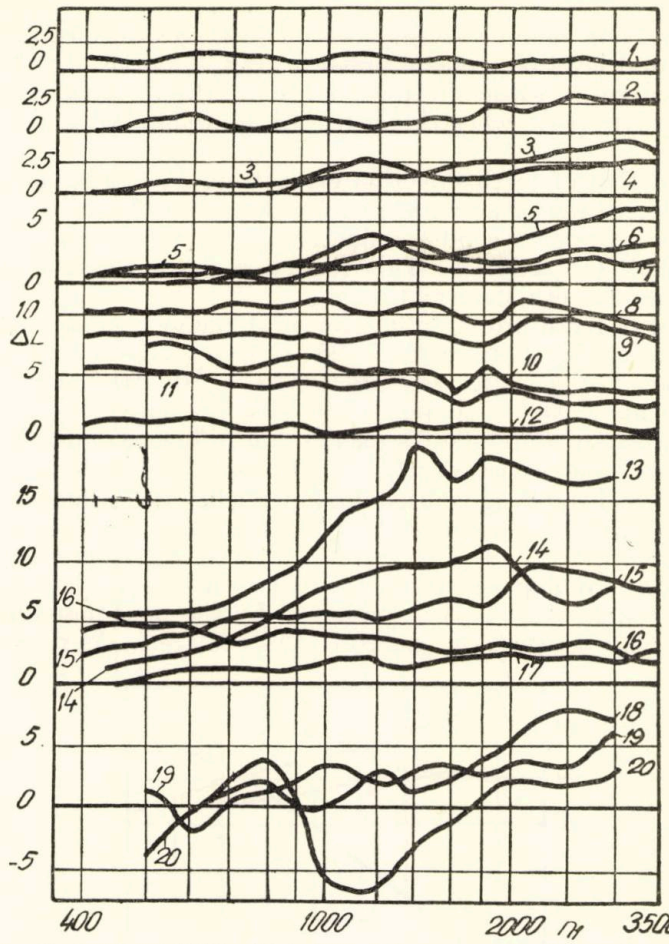


Fig. 2. — Reduction ΔL(dB) of total acoustic pressure level according to the speed of rotation n_1(rotations per minute) of pinion due to: increasing of normal modulus from $m_n = 1{,}5$ mm to $m_n = 3$ mm, for the same diameter of the gear wheel, $\beta_0 = 25°$ (curve *1*); processing of teeth corresponding to 3rd precision class (STAS, DIN) in comparison with processing corresponding to 6rd precision class (STAS, DIN), $\beta_0 = 0°$, 25° and 40° (curves *15*, *17* and *2* respectively); changing of gear rim width b: from $b = 10$ mm to $b = 44$ mm, $\beta_0 = 0°$, 10° and 40° (curves *6,5* and *4* respectively, and from $b = 10$ mm to $b = 22$ mm $\beta_0 = 0°$ and 10°, (curves *7*, respectively *3*); — variation of teeth inclination angle β_0, $\beta_0 = 25°$ instead of $\beta_0 = 0°$, cuttered teeth and grinding teeth (curve *9*, respectively *11*), $\beta_0 = 40°$ instead of $\beta_0 = 0°$, cuttered and grinding teeth (curve *8*, respectively *10*); — flanking of teeth (value of flanking 15 μm, $\beta_0 = 25°$) (curve *12*); — diminution of the profile error from $E_{fp} = 25$ μm (7th precision class, STAS, DIN) to $E_{fp} = 12$ μm (6th precision class, STAS, DIN) and to $E_{fp} = 5$ μm (3rd precision class, STAS, DIN) (curve *14*, respectively, *13*); decreasing of active flanks rugosity from $R_z = 1$ μm to $R_z < 0{,}1$ μm (for 3rd precision class, STAS, DIN, and $\beta_0 = 40°$) (curve *16*); replacing steel wheels (CK45N — DIN ≈ OLC 45 N—STAS) with cast iron (GG 35 DIN) for the same profile error $E_{fp} = 20$ μm and $E_{fp} < 5$ μm (curve *20*, respectively *18*), and for the same error of the base pitch $A_{pb} = 25$ μm (curve *19*).

The increasing of processing precision produces a considerable reduction of the total level of acoustic pressure (Fig. 2, curves *2*, *13*, *14*, *15*, *17*, and Fig. 3 curve *3*), especially for cylindrical wheels with right teeth in the field of high speed, when this reduction is about $\Delta L = 9{,}5$ dB (fig. 2, curve *15*).

The reduction of teeth direction error from $E_d = 12$ μm to $E_d = 6$ μm produces a decreasing of acoustic pressure level to $\Delta L = 3$ dB (curve *3*, Fig. 3) which represents a 30% reduction of acoustic pressure (Fig. 1) for tangential load $T = 1\,600$ N. This reduction descreases the load due to the increasing of teeth deformation.

The error of teeth profile influences most the gear noise; by reducing the error of teeth profile from $E_{fp} = 25$ μm to $E_{fp} = 5$ μm results a decreasing of total level of acoustic pressure to $\Delta L = 20$ dB (curve *13*, Fig. 2), which represents a 90% reduction of acoustic pressure.

The rugosity of active flanks exercise an influence on the friction force between teeth, and consequently it influences the acoustic presure too. Variations of load to be transmited doesn't modify the influence of rugosity on noise, but this influence is reduced by increasing the speed of rotation (Fig. 2, curve *16*).

The teeth flanking exercises a small influence on acoustic presure level (Fig. 2, curve *12*). This is explained by the fact that teeth flanking increase the play between the inactive flanks of teeth. As it could be seen

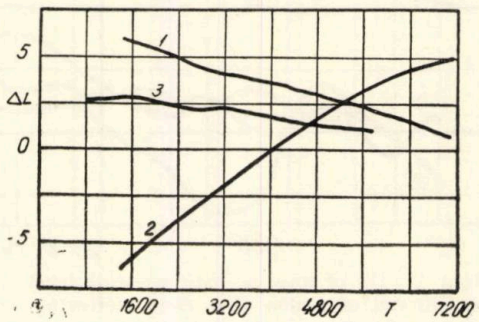


Fig 3. — Reduction of the total level of acoustic pressure ΔL (dB) according to the tangential load T(N) due to: profile displacement made for small specific loads (30...50 N/mm)and to profile displacement made for high specific loads (350...400 N/mm) (curve *1*, respectively *2*) and $n_1 = 500 \ldots 3\,000$ rotations per minute.

from the diagram, it doesn't depend by the speed, but for important loads the teeth flanking produces somme influence. It is necesary to specify that the dependence between flanking and noise is not still clear, teeth flanking is recommended for gear working under constant load, and its value has

not to exceed the bending strain of tooth, when load is applied at the top of tooth.

The profile displacement influence upon noise doesn't depend on the speed but it is considerable influenced by the value of the load to be transmited. Thus the profile displacement produces a reduction of acoustic pressure level only to loads for which it was calculated, for smaller or higher loads it produces an increasing of acoustic pressure level (curves *1* and *2*. Fig. 3). Therefore, from the noise point of view it is recommended to use the profile displacement only for gears working under constant load.

By increasing the tooth inclination results an increasing of axial covering degree according to [7]

$$\varepsilon_a = 0{,}319 \frac{b}{m_n} \sin \beta_0 \tag{4}$$

and thus to the diminishing of acoustic pressure level (Fig. 2, curves *8*, *9*, *10* and *11*). For an increasing of tooth inclination from $\beta_0 = 0°$ to $\beta_0 = 25°$ the acoustie pressure level decreases to $\Delta L = 9$ dB for cuttered teeth and $\Delta L = 4{,}5$ dB for grinding teeth. Grinding teeth are recommended for small speed and the cuttered teeth behave about the same for the whole range of speed from 400 to 3500 rotations per minute. The load to be transmited has no influence.

As il could be seen from Eq. (4) the increasing of whell width b, cylindrical wheels with inclinated teeth has the same effect on the axial covering degree like the increasing of angle. Curves *3*, *4* and *5*, Fig. 2, shows that the increasing of wheel width b diminishes the acoustic pressure level at high speed ; the load has no influence. The increasing of wheel width diminishes the acoustic pressure level for cylindrical wheels with right teeth too (Fig. 2, curves *6* and *7*, and Fig. 4, curve *3*). That is explained by the changing of frequency and amplitude of wheel vibration corresponding to the changing of wheel width b.

The differences regarding the acoustic pressure level doesn't exceed 5 dB (Fig. 2, curves *18*, *19* and *20*), by changing one metallic material with another one. A substantial reduction can be achieved using wheels of plastics, but these wheels may work only for small loads. That is explained by the considerable differences between absorption coefficients of plastics and metals.

The abundance of lubricant in gear zone produces an increasing of acoustic pressure level. Using bubling lubrication, the acoustic pressure level may be reduced to $\Delta L = 20$ dB comparing with abundant lubrication in gear zone (Fig. 4, curves *1* and *2*).

Besides the parametres discussed before, it is necessary to pay attention to the influence of another parameters.

The value of play between inactive flanks of teeth has an important influence. Air and lubricant are injected from space between the inactive flanks of teeth in gearing zone. The speed of ejection is higher for smaller play between teeth. The reference material doesn't point out the optimum

play from noise point of view; nevertheless it is recommended [4], [12] that play between inactive flanks of teeth to be bigger than the play recommended by standards, especially for fast gears.

Pitch error may have the same effect as flanking but less than bending strain. When pitch error exceeds the bending strain of tooth, the acoustic pressure level decreases linear with the reducing of pitch error.

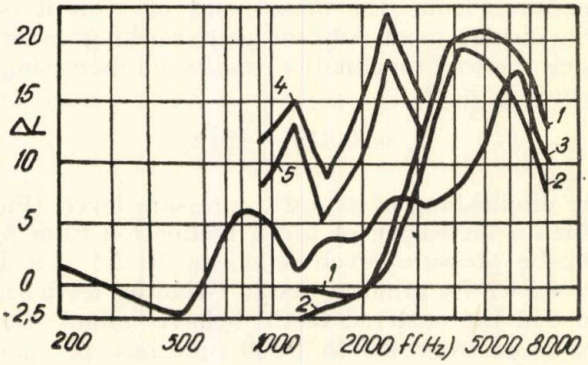


Fig. 4. — Reduction of level of acoustic pressure ΔL according to frequency f(Hz) due to: supply on the pinion lubrication instead of an abundent oil supply at the gearing point, in absence of load and for tangential load $T = 1\,000$ N (curve *1*, respectively *2*); changing of gear rim width from $b = 12$ mm to $b = 22$ mm ($\beta_0 = 0°$) (curve *3*); replacing the couple of steel-steel wheels with steel-kapron or kapron-kapron wheels (curve *5*, respectively *4*).

The bulging produces the diminishing of noise only when contact spot is displaced towards one of the front top of tooth [8], [11].

The wheels with improved teeth produce less noise than those with tempering teeth, because the lapping in the last case, takes place in worse conditions.

Sometimes all the measures adopted for diminishing the noise during gears processing are annihilated by a wrong handling of wheels which produces scratches on them and thus conduces to an increasing of gear noise during the working.

A special attention must be paid too, for correct mounting of wheels as well as of the other parts of the assembly.

3. Conclusions

By examining the upper problems it could be drawn the following conclusions:

1. The influence of different parameters on noise diminishing has to be given as the difference between two levels ΔL (dB) of acoustic pressure which may be compared.

2. The relations [2] and [3], and Fig. 1, demonstrate that differences $\Delta L = 1...2$ dB constitute 12...23% of the error regarding the acoustic pressure; it is necessary to consider in calculation these differences.

3. The designing of gears is the first step for diminishing of noise. Geometrical parameters of gears have to be careful choosed for every situation, and also, a special attention has to be paid to establishing the precision of processing.

4. A special attention has to be paid to the handling of wheels.

Received the 10 XI 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Mechanisms and
Machine Elements

REFERENCES

1. Bădărău E., Grumăzescu M., *Bazele acusticii moderne.* Ed. Acad. R.P.R., Buc. 1961.
2. Bosch M., Rademacher J., *Laufverhalten moderner Zahnradleistungsgetriebe.* Industrie Anzeiger, 1967, **89**.
3. Bosch M., Feltkamp K., Rademacher J., Breidenbach G., *Lebensdauer und Geräuschuntersuchungen an Zahnrädern aus Gusswerkstoffen.* Industrie Anzeiger, 1967, **89**, *86*, S. 1885—1888 u. *95*, S. 2153—2156.
4. Dudley W., Darle H., *Gear Handbook.* Hew York—Toronto—London, 1962.
5. Janssen B.T., *Zahnräder und Zahnradgetriebe.* München Industrie Anzeiger, 1966, **88**, *34*.
6. Jobst H., *Über die Einfluss des Geäuses auf die Schallabstrahlung von Zahnradgetrieben und Konstruktive Massnahmen zur Geräuschminderung.* Industrie Anzeiger, 1963, **85**, *89*.
7. Kleinschmidt W., *Nichtmetallische zahnräder als lärmmindernde Konstruktionselemente.* Der Maschinenbau, 1966, **15**, *3*.
8. Kugimiya H., *Profile Modification of Helical Gear Teeth.* Bull. of J.S.M.E., Tokyo, 1966, **9**, *36*.
9. Nakamura K., *Experimental Studies about the Effects of Dymanic Loads upon Gear Noise.* Bull. of J.S.M.E., Tokyo, 1967, **10**, *37*.
10. Nakamura K., *Tooth Separations and Abnormal Noise on Power Transmission Gears.* Bull. of J.S.M.E., Tokyo, 1967, **10**, *41*.
11. Niemann G., Hössel Th., *Geräushuntersuchungen an schrägverzahnten stirnrädern. Einfluss von Drehzahl und Belastung, Verzahnungsdaten und Zahnfehlern.* Konstruktion, 1966, **18**, *4*.
12. Schlegel R.G., King R.J., Mull G.R., *How to Reduce Gear Noise.* Machine Design, 1964, **36**, *5*.
13. Winter H., Siegfried A., Ill M., *Einfluss von Verzahnungsgenauigkeit und Oberflächenstruktur der Zahnflanken auf das Geräuschverhalten von Stirnrädern.* V.D.I.Z., 1965, **107**, *6*.

INFLUENȚA DIFERIȚILOR PARAMETRI CARE DETERMINĂ REDUCEREA ZGOMOTULUI ROȚILOR DINȚATE

(Rezumat)

Pe baza datelor apărute în literatura de specialitate, prelucrate comparativ și sintetizate în cîteva diagrame, rezultă concluzii și recomandări originale.

Se stabilesc parametrii ai căror influențe sînt complet studiate cantitativ (viteză, sarcină, unghi de înclinare a dintelui) și de asemenea parametrii asupra cărora sînt necesare încă cercetări (modul, modificarea profilului dintelui, deplasarea profilului, forma și dimensiunile corpului roții, forma și materialul carcasei, condițiile de ungere etc.).

Explicația figurilor

Fig. 1. — Reducerea Δp în procente, a valorii presiunii acustice p_2 față de valoarea presiunii acustice p_1, în funcție de diferența ΔL (dB) dintre nivelul L_1 (dB) al presiunii acustice și nivelul L_2 (dB), $(p_2 < p_1)$.

Fig. 2. — Reducerea ΔL(dB) a nivelului global al presiunii acustice în funcție de viteza de rotație n_1 (rot/min) a pinionului datorită: creșterii modulului normal de la $m_n = 1{,}5$ mm la $m_n = 3$ mm, mărimea corpului roții rămînînd aceeași, $\beta_0 = 25°$ (curba *1*); prelucrării danturii în clasa de precizie 3 — STAS, DIN, față de prelucrarea în clasa de precizie 6—STAS, DIN, $\beta_0 = 0°$, 25° și 40° (respectiv curbele *15*, *17* și *2*); modificării lățimii b a coroanei dințate: $b = 44$ mm față de $b = 10$ mm și $\beta_0 = 0°$, 10° și 40° (respectiv curbele *6,5* și *4*), $b = 22$ mm față de $b = 10$ mm și $\beta_0 = 0°$ și 10° (respectiv curbele *7* și *3*); variației unghiului β_0 de înclinare a dintelui: $\beta_0 = 25°$ față de $\beta_0 = 0°$, dinți frezați și dinți rectificați (respectiv curbele *9* și *11*), $\beta_0 = 40°$ față de $\beta_0 = 0°$, dinți frezați și dinți rectificați (respectiv curbele *8* și *10*); flancării dinților (mărimea flancării 15 μm, $\beta_0 = 25°$ (curba *12*); micșorării erorii de profil de la $E_{fp} = 25$ μm (clasa de precizie 7, STAS, DIN) la $E_{fp} = 12$ μm (clasa de precizie 6, STAS, DIN) și la $E_{fp} < 5$ μm (clasa de precizie 3, STAS, DIN) (respectiv curbele *14* și *13*); micșorării rugozității flancurilor active de la $R_z = 1$ μm la $R_z < 0{,}1$ μm (în cadrul clasei de precizie 3, STAS, DIN și $\beta_0 = 40°$ (curba *16*); înlocuirii roților din oțel CK 45 N—DIN ≈ OLC 45 N — STAS, cu roți din fontă GG—35—DIN, la aceeași eroare de profil $E_{fp} = 20$ μm și $E_{fp} = 5$ μm (respectiv curbele *20* și *18*) și la aceeași abatere a pasului de bază $A_{pb} = 25$ μm (curba *19*).

Fig. 3. — Reducerea ΔL(dB) a nivelului global al presiunii acustice în funcție de forța tangențială T(N) datorită: corijirii efectuate pentru sarcini specifice mici (30 .... 50 N/mm) și corijării efectuate pentru sarcini specifice mari (350 .... 400 N/mm) (respectiv curbele *1* și *2*) (pentru $n_1 = 500$ ... 3 000 rot/min); reducerii erorii de direcție a dintelui de la $E_d = 12$ μm la $E_d = 6$ μm (curba *3*) (pentru $n_1 = 2\,700$ .... 3 000 rot/min).

Fig. 4. — Reducerea ΔL(dB) a nivelului presiunii acustice în funcție de frecvență f(Hz) datorită: ungerii prin barbotare față de ungerea prin alimentare cu ulei din abundență la locul de angrenare, fără sarcină și la forță tangențială $T = 1\,000$ N (respectiv curbele *1* și *2*); modificării lățimii coroanei dințate de la $b = 12$ mm la $b = 22$ mm ($\beta_0 = 0°$) (curba *3*); înlocuirii angrenări de roți oțel-oțel prin oțel-kapron și roți kapron-kapron (respectiv curbele *5* și *4*).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

УДК 621.951.8

НОВЫЙ СПОСОБ ЦИЛИНДРО-ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ЗАТОЧКИ ВИНТОВЫХ СВЕРЛ

ВИТАЛИЕ БЕЛОУС

1. В 1959—1966 г. был разработан в лаборатории металорежущих станков и инструментов Ясского политехнического института и на некоторых машиностроительных заводах, цилиндро-эллиптический способ заточки винтовых сверл [1] ... [4].

Согласно новому способу, заточка сверла (рис. 1) производится чашечным кругом, ось которого лежит в плоскости Q наклоненной углом α относительно продольной подачи B и с наклонном в этой плоскости углом β относительно плоскости P содержащей ось сверла и направление продольной подачи.

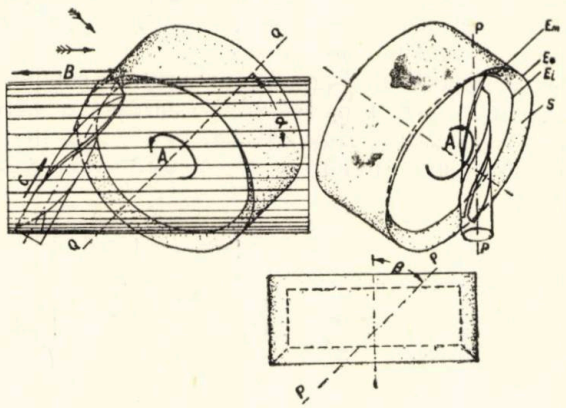


Рис. 1

Рабочая гиперболоидальная поверхность круга S (приближенно внутриконическая) осуществляется предварительно, продольным перемещением B, алмаза, помещенного в место сверла.

Заточка производится комбинированием только трех рабочих движений:

A) главное вращательное движение чашечного шлифовального круга;

B) движение продольной подачи, осуществляемое возвратнопоступательным относительным движением между сверлом и чашечным кругом;

C) движение подачи в глубину, осуществляемое вдоль оси сверла.

Продольное движение эллипсов проэкций внутренней E_i и внешней кромки E_e на нормальную плоскость к движению B, образует две цилиндро-эллиптических поверхности пересекающихся по продольно-осевой плоскости P.

По мере износа, рабочая поверхность несколько изменяет свою форму, таким образом, что задняя поверхность сверла производится только одной промежуточной кривой $E\ m$.

При правельном выборе злементов режима заточки, имеет место самозатачивание чашечного круга, форма его рабочей, приблизительно передне-внутриконической поверхности, сохраняясь дальше практически постоянной, таким образом, что возможна работа без корригирования формы круга алмазом, компенсирование износа происходя только периодическим перемещением чашечного круга вдоль собственной оси.

Наклонное положение чашечного круга относительно оси сверла, обеспечивает достаточную кривизну задней поверхности, при использовании относительно больших диаметров круга (в несколько раз больше чем при других упрощенных способах заточки, например, при конической заточке Ротаконе-Бриргли [5].

Кинематические, геометрические и динамические [2], [3], износостойкостные и экспериментасьно-производственные исследования путьем конструирования простых и полуавтоматических экспериментальных сверлозаточных станков [4], доказали что при тех же режущих свойствах как и у сверл заточенных по коническому способу Ушборна, новый способ имеет ряд преимуществ:

а) образование задней поверхности сверла осуществляется суммированием только трех рабочих движений, а соответствующие станки, просты с точки зрения конструкции и кинематики;

б) время заточки сверла может быть сокращенно до 10 ... 20 сек. для сверл диаметра 10...20 мм;

г) возможна работа без использования алмаза.

2. Последние исследования для усовершенствования цилиндро-эллиптического способа заточки, сопровождались разрабатыванием нового улучшенного варианта цилиндро-эллиптической заточки, при котором, число рабочих движений сокращенно до двух.

Из анализа возможностей сокращения числа рабочих движений при заточке винтовых сверл [4], выведенно что подача в глубину не может быть исключенна, поскольку в этом случае, при одном проходе, требуется устранить слишко большую толщиму (1...2 мм.) слоя металла с задней поверхности сверла.

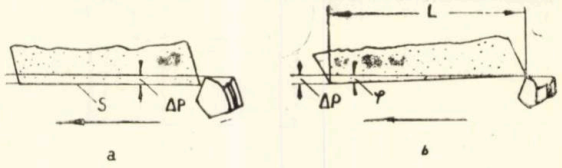


Рис. 2

Этот вывод действителен только тогда, когда задняя поверхность перемещается строго паралельно рабочей поверхности шлифовального круга (рис. 2*a*). Если же направление продольной подачи B наклонное под малым углом φ относительно активной поверхности S, сверло, совершая продольную подачу, проникает постепенно в глубину, таким образом (рис. 2*b*), что при конце прохода L, устраняется слой металла толщины $\Delta P = L \operatorname{tg} \varphi$

без сверхнапряжения активных зерен круга. Очевидно, в этом случае, скорость продольной подачи B много уменьшена.

Шлифовальный круг *1*, большого диаметра (>250 мм.) и с большим отношением между внешнем и внутренним диаметрами (>2) с внутриконической передней активной поверхностью, осуществляет главное вращательное движение A, а сверло *2*, продольное движение подачи B, вдоль конической поверхности круга, ось которого находится в плоскости Q наклоненой углом α относительно направления продольной подачи и наклонена в этой поскости углом β относительно плоскости P содержащей ось сверла и направление продольной подачи (рис. 3).

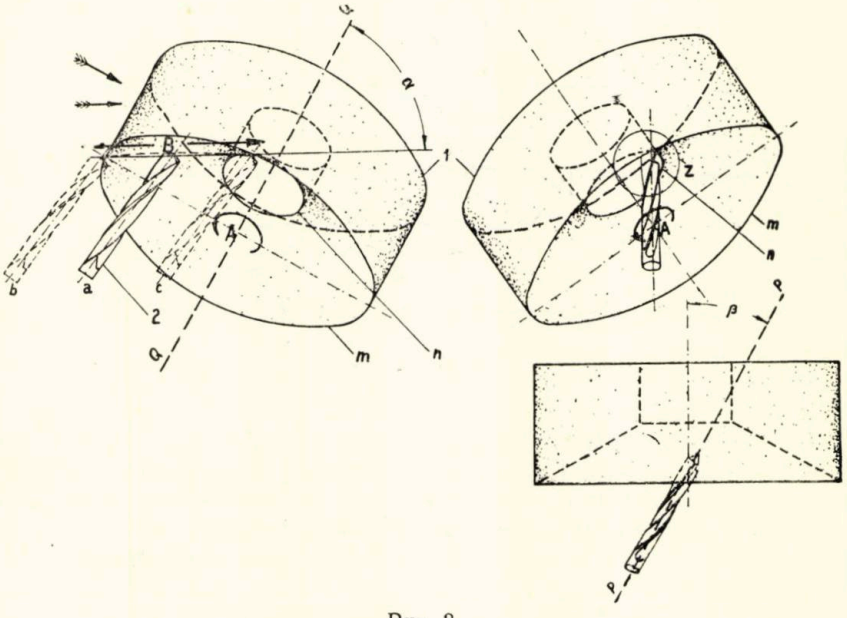


Рис. 3

Сверло, с исходного его положения a, находящееся на среднем диаметре активной поверхности, перемещается, совершая продольную подачу B, до тех пор, пока его задняя поверхность перешагнет внешнюю кромку круга m, достигая положение b. Далее, направление продольной подачи меняет свой знак, сверло проходит через исходное положение a и перемещается к внутренней кромке n, до тех пор, пока его задняя поверхность перешагнет ее, достигая положение c, откуда, возвращается в исходное положение a.

Заточка задней поверхности сверла, осуществляется таким образом, на расстоянии только одного двойного хода, начатого и законченного в середине пробега a, при котором устраняется с задней поверхности, слой металла ΔP достаточной толщины (1 ... 2 мм.).

Роль подачи в глубину воспринимается вогнутой гиперболической формой (в продольной секущей плоскости P) конической рабочей поверхностью круга (рис. 4).

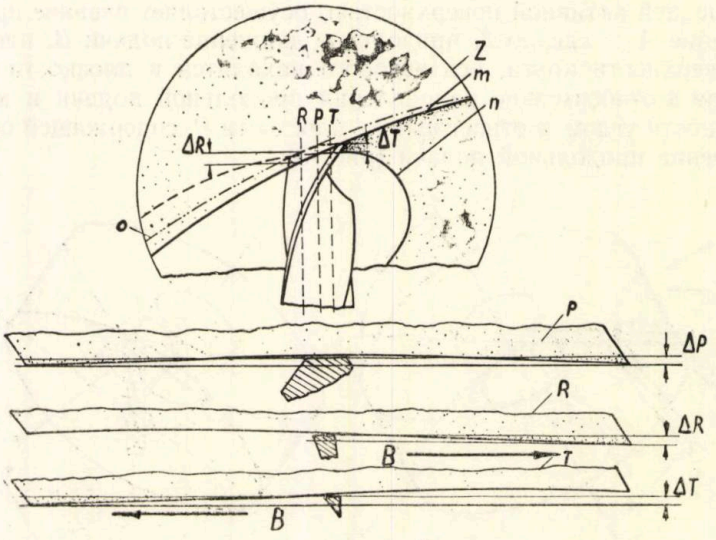


Рис. 4

Направление продольной подачи B установленно так, что оно пересекает внутреннюю и внешнюю кромку активной конической поверхности круга, а гипербола сечения имеет максимум, который обеспечивает необходимую разницу уровня ΔP между вершиной и точками сечения продольной поверхности P с внутренней и внешней кромками активной поверхности круга.

Сверло, с его начального положения a, передвигается совершая продольную подачу B, к внешней кромке m, постепенно устраняя с левой части задней поверхности, слой металла толщины ΔP, в продольной плоскости P проходящей через ось сверла, и слой толщины ΔR, в некоторой плоскости R находящейся в лево от оси сверла.

В обратном ходе, до исходного положения a, имеет место выхаживание (шлифование без подачи в глубину) левой части задней поверхности, а дальше, при движении к внутренней кромке, обрабатывается правая цилиндро-эллиптическая часть задней поверхности сверла, устраняясь постепенно в некоторой продольной плоскости T, слой металла толщины ΔT.

При возвращении в исходное положение a, производится выхаживание правой цилиндро-эллиптической части задней поверхности сверла.

Таким образом, при одном двойном ходе сверла, осуществляется задняя поверхность, составленная из двух цилиндро-эллиптических поверхностей

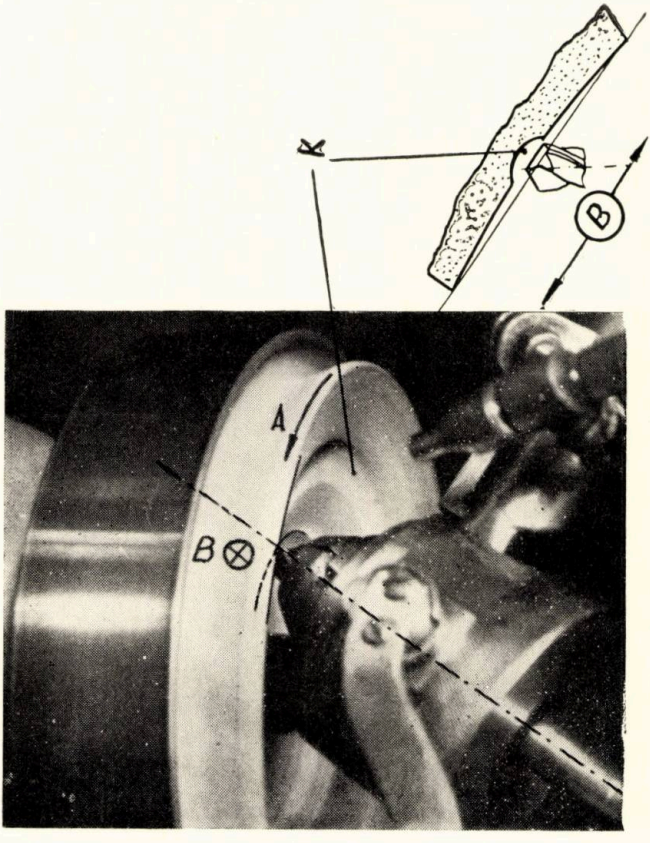


Рис. 6

пересекающихся по кромке i (рис. 5) находящейся в продольной плоскости P.

Кромка i может быть паралельна главной режущей кромке сверла (рис. 5a) если направление главной режущей кромки, при заточке, параллельно продольной плоскости P, или наклоненной (рис. 5b), если главная режущуя кромка наклоненна к плоскости P.

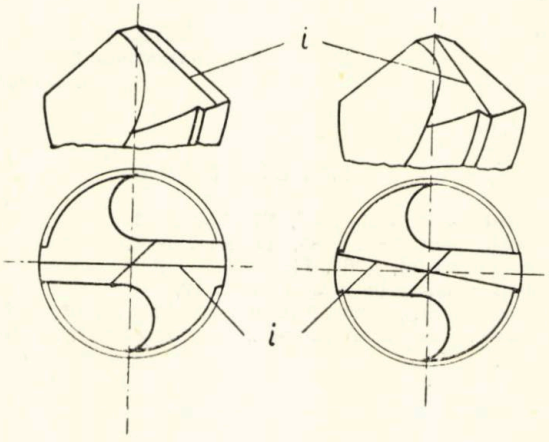


Рис. 5

После заточки второй задней поверхности, сверло представляется с автоцентрирующей пирамидальной вершиной, ограниченной четырьмя цилиндро-эллиптическими поверхностями.

Для избежания, при делении на 180°, внедрения сверла в абразивный круг, и для избежания вспомогательных времен быстрого приближения и отвода сверла относительно шлифовального круга, последний снабжен по среднему диаметру тороидальной канавкой K (рис. 6).

Геометрические параметры поперечной кромки сверл заточенных по новому способу, близки геометрическим параметрам сверл заточенных по двухплоскостным поверхностям изученных Т. Солнцевой [6] и имеют те же преимущества: уменьшение осевой силы резания, повышение точности обработки и повышение износостойкости.

Геометрия главной режущей кромки не отличается от геометрии главной режущей кромки заточенной по единной цилиндро-эллиптической поверхности (рис. 1) исследованной в лаборатории металорежущих станков и инструментов Ясского политехнического института [2], [3].

На рис. 6 представлена зона контакта между сверлом и абразивным кругом, с соответствующиши эллипсами проэкций внутренней и внешней кромки передней активной поверхности круга.

Периодически, коническая поверхность корригируется алмазом.

3. Новый способ цилиндро-эллиптической заточки винтовых сверл представляет следующие главные преимущества:

1. Образование задней двойной цилиндро-эллиптической поверхности суммированием только двух рабочих движений.

2. Возможность использования абразивных кругов большого диаметра, с повышенной износостойкостью и производительностью.

3. Кинематическая и коструктивная простота соответствующих сверлозаточных станков.

Поступила в 15X 1969

Ясский политехнический институт,
Лаборатория металорежущих станков
и инструментов

ЛИТЕРАТУРА

1. Belous V., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI** (**XV**) *1—2.*
2. Belous V., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1965, **XI** (**XV**), *3—4.*
3. Belous V., Constr. de maşini, 1967, **11.**
4. Belous V. şi colab., Constr. de maşini, 1967, **12.**
5. * * * *Internal Cone Wheel Simplifies Drill.* Metalworking Production, 1965, September 8.
6. Solnţeva T.E., *Analiza metodelor moderne de ascuţire a burghielor.* Bul. constr. de maşini, IDT, 1969, *6.*

UN NOU PROCEDEU DE ASCUŢIRE CILINDRO-ELIPTICĂ A BURGHIELOR ELICOIDALE

(Rezumat)

Se prezintă o variantă perfecţionată a procedeului de ascuţire după cilindri eliptici a burghielor elicoidale, conform căreia, folosind pietre cu diametre mari (>250 mm) şi raport mare între diametrul exterior şi interior al suprafeţei active conice (>2), precum şi utilizînd forma concavă hiperbolică a suprafeţei active în planul mişcării de avans longitudinal a burghiului, numărul mişcărilor de lucru se reduce la minim (de la trei mişcări de lucru la varianta iniţială, la două mişcări pentru varianta perfecţionată).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA IV
MECANICĂ TEHNICĂ

C. Z. 621.9.01

DETERMINAREA PARAMETRILOR FORŢEI PRINCIPALE DE AŞCHIERE ÎN PROCESUL DE STRUNJIRE LONGITUDINALĂ A UNOR MATERIALE NEMETALICE FOLOSITE ÎN R. S. ROMÂNIA

DE

AUREL RĂILEANU, N. GOJINEŢCHI şi EMIL UNCHEŞEL

În această notă se dau rezultatele experienţelor efectuate de autori pentru determinarea valorilor exponenţilor x_p, y_p, şi a constantei C_p, la strunjirea longitudială a următoarelor materiale nemetalice: galalit, ebonită, vulcanită (fibră), polimetacrilat de metil (plexiglas), bachelită, textolit, novodur şi relon. Cele mai multe dintre materialele menţionate au fost procurate de la Întreprinderea „Flamura Roşie"—Sibiu, unde se întrebuinţează curent pentru confecţionarea de material didactic şi alte produse de larg consum.

Experienţele s-au executat pe un strung românesc S3A, utilizîndu-se cuţite din oţel RW 180 cu următoarea geometrice: $\alpha = 10°$, $\gamma = 25°$, $\lambda = 0$, $\varkappa = 45°$ şi $\varkappa' = 15°$.

În timpul procesului de aşchiere cuţitul s-a montat pe un dinamometru tip G. A. Levit, prevăzut cu amortizor hidraulic şi pîrghie de transmitere a deformaţiilor legată rigid de amortizor [1], [2].

Pentru stabilirea valorilor numerice ale exponenţilor şi constantei din relaţia cunoscută

$$P_z = C_p t^{x_p} s^{y_p}, \tag{1}$$

s-au făcut măsurări pentru diferite valori ale lui t şi s cu trei viteze de tăiere menţinute aproximativ constante. Pentru aceleaşi valori ale variabilelor t şi s, la cele trei viteze de tăiere, s-au calculat valorile medii care s-au introdus în relaţia de etalonare

$$P_z = \frac{240\, d}{30 + l} \text{ (kgf)}. \tag{2}$$

În această relaţie, 240 reprezintă constanta dinamometrului, 30 — lungimea în consolă a cuţitului în suportul dinamometrului pînă la axa barei de torsiune (măsurată în mm), l — lungimea în consolă a cuţitului, iar d — indicaţia în număr de diviziuni a comparatorului cu cadran cu precizia de 0,01 mm, montat la dinamometru.

Cu valorile medii calculate în acest mod, s-au trasat prin puncte, în diagrame dublulogaritmice (fig. 1 ... 8) grupele de curbe aproximate prin drepte, pentru t = const. şi s = const. În continuare, luînd pe fiecare dreaptă cîte două puncte, s-au calculat valorile exponenţilor x_p şi y_p cu relaţiile:

$$x_p = \frac{\log (P_{z_2}/P_{z_1})}{\log (t_2/t_1)}, \tag{3}$$

$$y_p = \frac{\log (P'_{z_2}/P'_{z_1})}{\log (s_2/s_1)}, \tag{4}$$

obţinute prin logaritmarea expresiei (1), în care s-au introdus valorile corespunzătoare pentru forţa principală de tăiere P_z, (P_{z_1} şi P_{z_2}).

Cu valorile x_p şi y_p, corespunzătoare numărului de drepte din fiecare diagramă, s-au calculat valorile medii x_{pm} şi y_{pm}, ale exponenţilor, care s-au înscris în tabelul 1.

Tabelul 1

Materialul	x_{pm}	y_{pm}	C_{pm}
Galalit	0,80	0,50	13,03
Ebonită	0,50	0,33	15,64
Vulcanită (fibră)	0,87	0,34	12,37
Polimetacrilat de metil (plexiglas)	0,85	0,54	15,16
Bachelită	0,41	0,43	23,71
Textolit	0,93	0,45	16,73
Novodur	0,79	0,36	8,22
Relon	0,96	0,56	13,17

Constanta C_p s-a calculat cu ajutorul lui

$$C_p = \frac{P_z}{t^{x_{pm}} s^{y_{pm}}}, \tag{5}$$

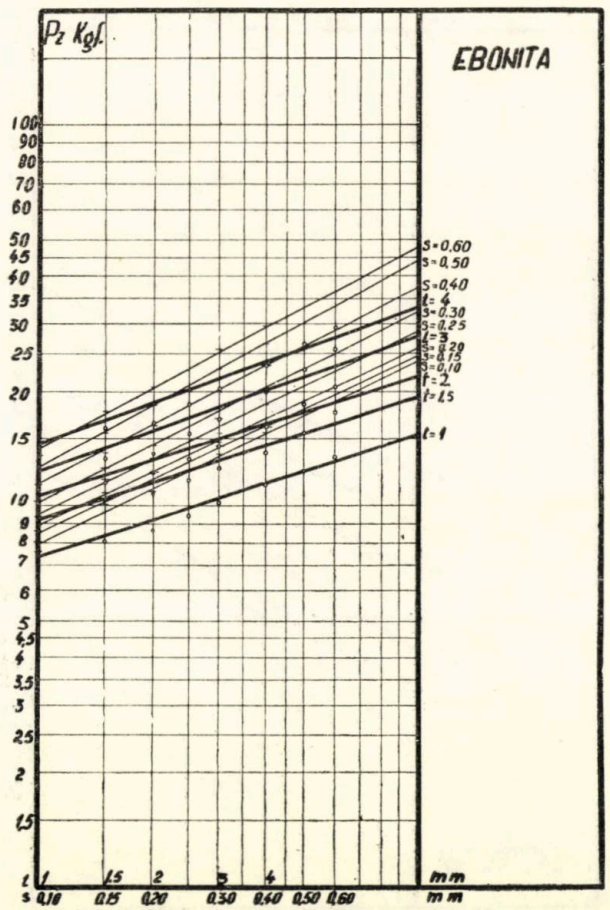

Pz Kgf.
EBONITA
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
t
s
1
1,5
2
3
4
0,10
0,15
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
mm
mm
s=0,60
s=0,50
s=0,40
t=4
s=0,30
s=0,25
t=3
s=0,20
s=0,15
s=0,10
t=2
t=1,5
t=1

Fig. 1

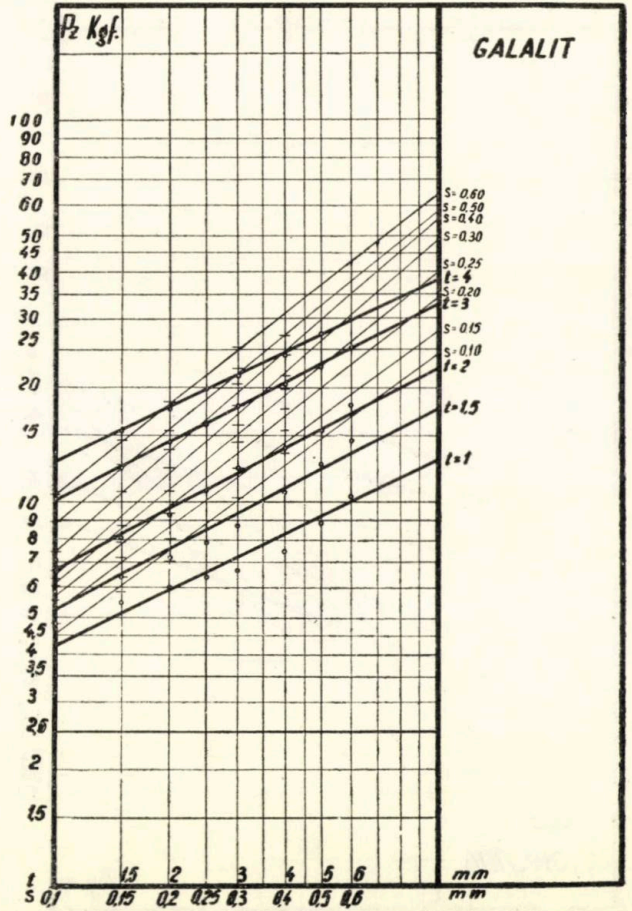

Pz Kgf.
GALALIT
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
t
s
1,5
2
3
4
5
6
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
0,4
0,5
0,6
mm
mm
s=0,60
s=0,50
s=0,40
s=0,30
s=0,25
t=4
s=0,20
t=3
s=0,15
s=0,10
t=2
t=1,5
t=1

Fig. 2

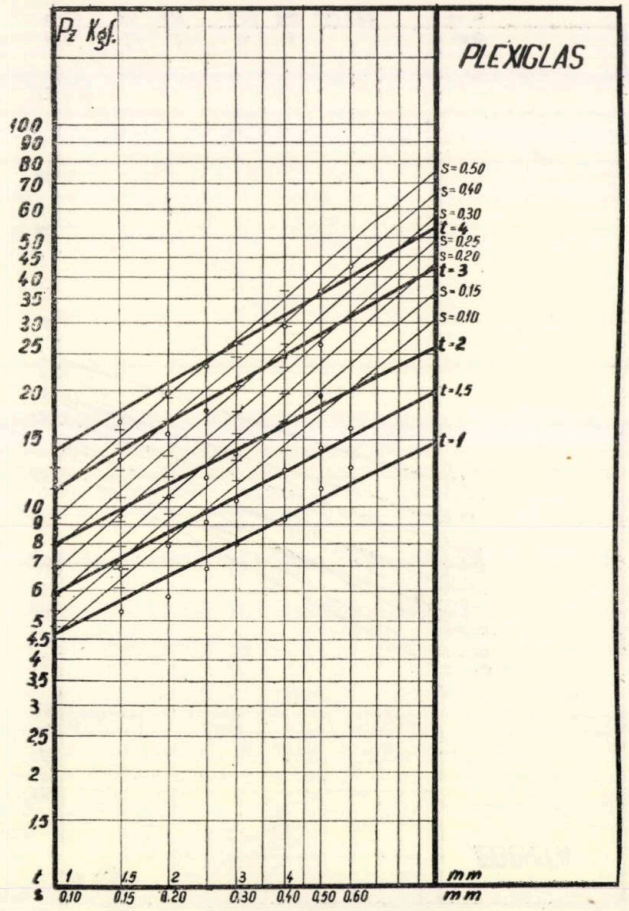

Pz Kgf.
PLEXIGLAS
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
s = 0,50
s = 0,40
s = 0,30
t = 4
s = 0,25
s = 0,20
t = 3
s = 0,15
s = 0,10
t = 2
t = 1,5
t = 1
t 1 1,5 2 3 4 mm
s 0,10 0,15 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60 mm

Fig. 3

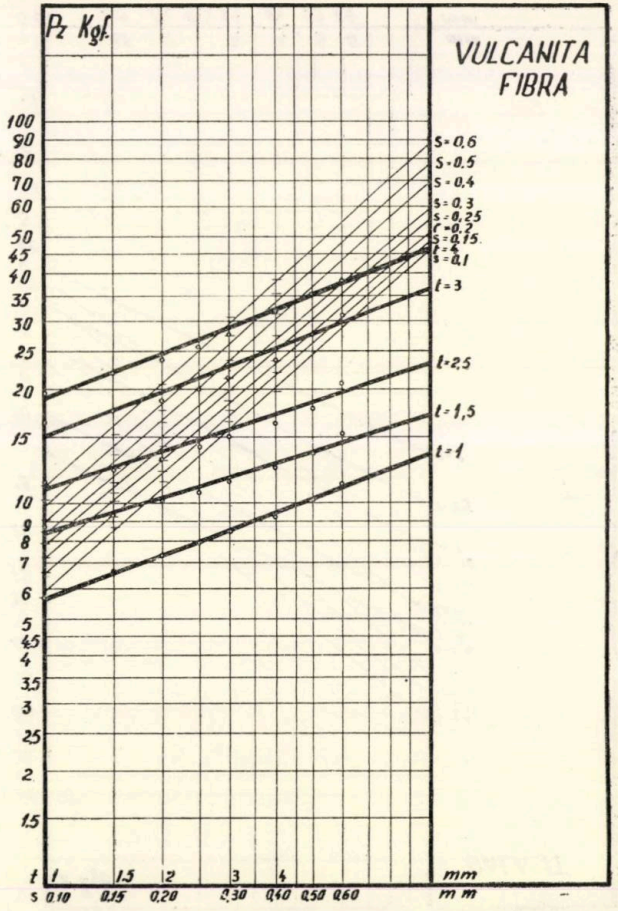

Pz Kgf.
VULCANITA
FIBRA
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
s = 0,6
s = 0,5
s = 0,4
s = 0,3
s = 0,25
s = 0,2
s = 0,15
t = 4
s = 0,1
t = 3
t = 2,5
t = 1,5
t = 1
t 1 1,5 2 3 4 mm
s 0,10 0,15 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60 mm

Fig. 4

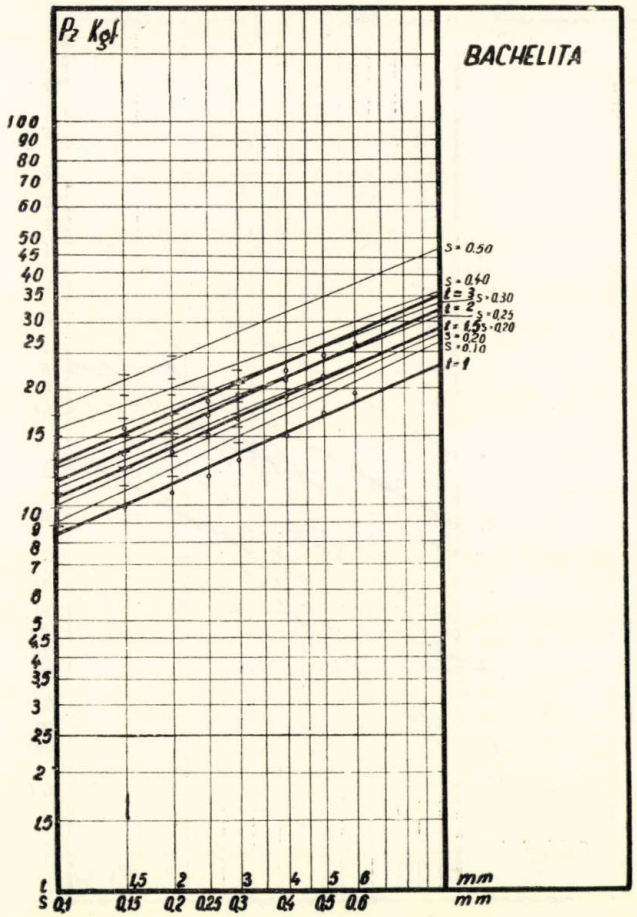

Pz Kgf
BACHELITA
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
S = 0,50
S = 0,40
t = 3
S = 0,30
t = 2
S = 0,25
t = 1,5
S = 0,20
S = 0,15
t = 1
t
S 0,1 0,15 0,2 0,25 0,3 0,4 0,5 0,6
1,5 2 3 4 5 6
mm
mm

Fig. 5

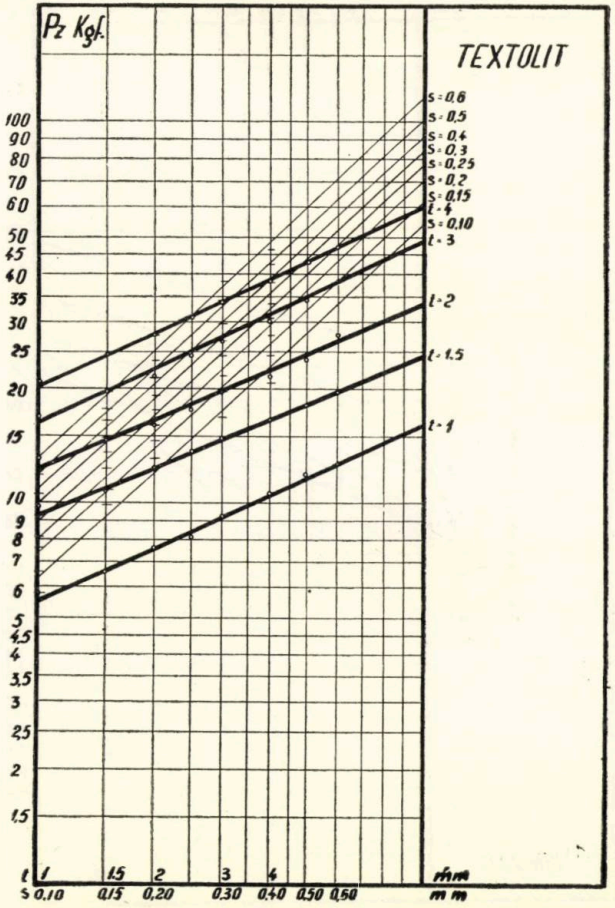

Pz Kgf.
TEXTOLIT
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
S = 0,6
S = 0,5
S = 0,4
S = 0,3
S = 0,25
S = 0,2
S = 0,15
t = 4
S = 0,10
t = 3
t = 2
t = 1,5
t = 1
t
S 0,10 0,15 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60
1 1,5 2 3 4
mm
mm

Fig. 6

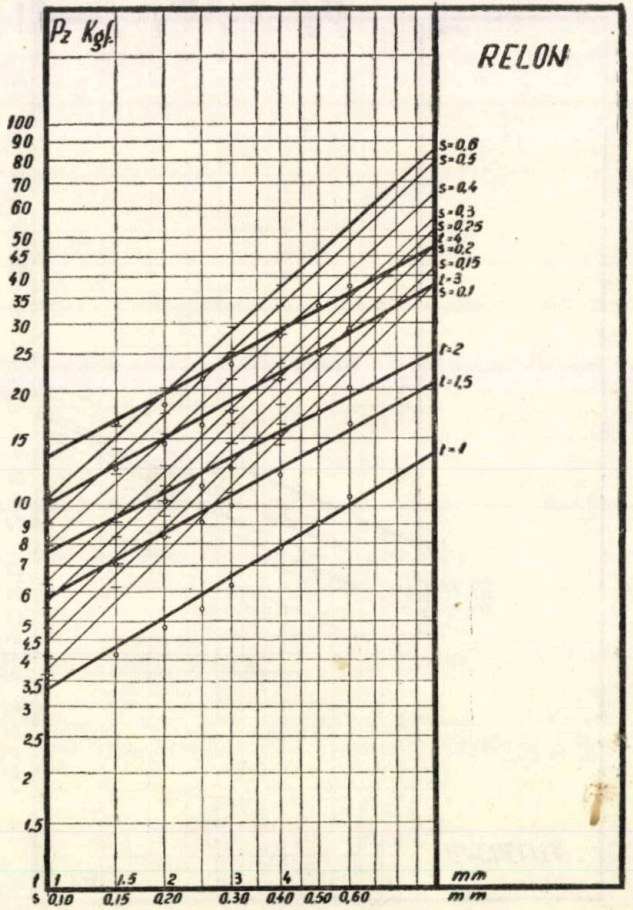

Pz Kgf.
RELON
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
s=0,6
s=0,5
s=0,4
s=0,3
s=0,25
s=0,2
s=0,15
s=0,1
t=4
t=3
t=2
t=1,5
t=1
t
1
1,5
2
3
4
mm
s
0,10
0,15
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
mm

Fig. 7

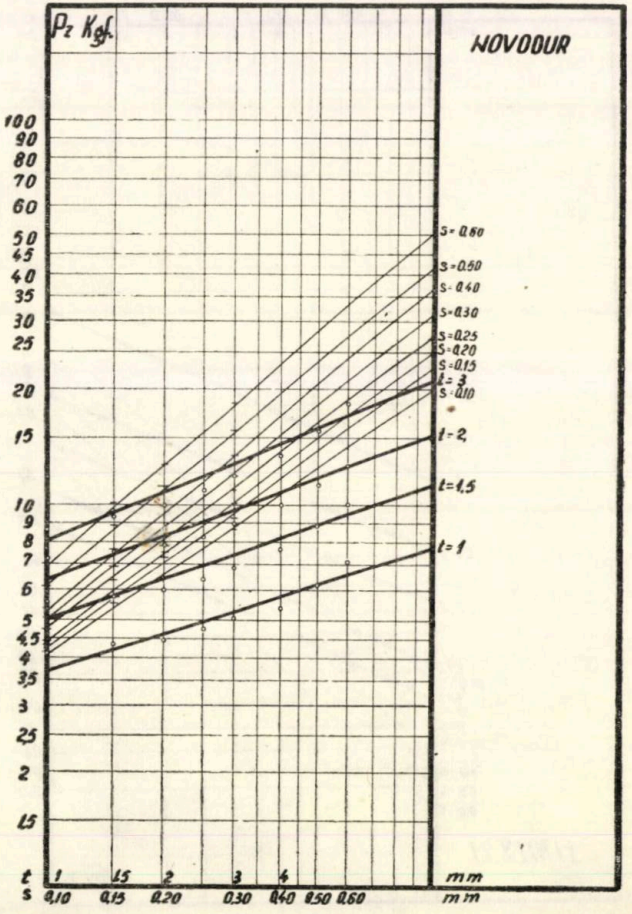

Pz Kgf.
NOVODUR
100
90
80
70
60
50
45
40
35
30
25
20
15
10
9
8
7
6
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
s=0,60
s=0,50
s=0,40
s=0,30
s=0,25
s=0,20
s=0,15
s=0,10
t=3
t=2
t=1,5
t=1
t
1
1,5
2
3
4
mm
s
0,10
0,15
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
mm

Fig. 8

în care s-au introdus succesiv valorile forței principale de tăiere pentru $s = 1$ și $t = 1$. Media valorilor respective ale lui C_p pentru fiecare material, anume C_{pm}, este dată de asemenea în tabelul 1.

Primită la 14 VII 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de mașini unelte și scule

BIBLIOGRAFIE

1. Caşler Gh. şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1956, **II** (**VI**), *3—4*, p. 313.
2. Caşler Gh. şi colab., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1958, **IV** (**VIII**), *1—2*, p. 377.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DES FORCES DE COUPE DE CERTAINS MATÉRIAUX NON MÉTALLIQUES, SOUMIS AU TOURNAGE LONGITUDINAL

(Résumé)

En utilisant le dynamomètre du type G.A. Levit pour la détermination des paramètres C_p, x_p et y_p, nécessaires au calcul de la force principale de coupe donnée par l'expression (1), les auteurs établissent les valeurs de ces paramètres-ci, pour les matériaux suivants: galalithe, ébonite, fibre vulcanisée, plexiglas, bakélite, textolite, novodur, relon.

Les résultats obtenus par voie expérimentale sont représentés sur une diagramme à l'echelle doublement logarithmique, par les fonctions $P_z = f_1(s)$ et $P_z = f_2(s)$. À l'aide d'un tel diagramme on peut facilement déterminer, d'une part les valeurs des paramètres et d'autre part, leur influence sur les processus de coupe.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECȚIA V

CONSTRUCȚII. HIDROTEHNICĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ V

СТРОИТЕЛЬСТВО. ГИДРОТЕХНИКА

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION V

CONSTRUCTIONS. HYDROTECHNICS

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. Z. 624.07

SIMPLIFICĂRI ÎN REZOLVAREA STRUCTURILOR SPAŢIALE PRIN METODA MOMENTELOR ACTIVE

DE

ANTON ŞESAN, ADRIAN VULPE şi FLORIN MACAVEI

1. Introducere

Dezvoltările de pînă acum ale calculului spaţial sînt, în general, datorită dificultăţilor implicate de o rezolvare spaţială, limitate la descompunerea acestor structuri în sisteme plane. Or, acest mod de a calcula, pe lîngă erorile pe care le introduce datorită neglijării conlucrării spaţiale, se limitează doar la structuri compuse din grupuri distincte de elemente coplanare.

Pentru o rezolvare spaţială a structurilor din bare, în lucrare se prezintă o formulare matricială simplificată a procedeului momentelor active, adecvată programării la maşini electronice de calcul.

2. Aplicarea procedeului momentelor active la structuri spaţiale

În rezolvarea cadrelor plane prin metoda deformaţiilor, în [1] se iau ca necunoscute momentele active de nod M_i şi de lanţ M_A :

$$(1)\qquad \begin{cases} M_i + \sum\limits_i \mu_{ik} M_k + \sum\limits_i \mu_{iA} M_A = \mathcal{M}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \\ M_A + \sum\limits_A \mu_{Ai} M_i + \sum\limits_A \mu_{AB} M_B = \mathcal{M}_A, \quad (A = A, B, \dots, r). \end{cases}$$

În cazul structurilor spaţiale rotirea $\{\theta_i\}$ şi momentul $\{M_i\}$ de nod cît şi rotirea $\{\theta_{ik}\}$ şi momentul $\{M_{ik}\}$ de capăt de bară sînt vectori cu trei componente în sistemul de axe al nodului respectiv al elementului:

$$\{\theta_i\} = \begin{Bmatrix} \theta_X \\ \theta_Y \\ \theta_Z \end{Bmatrix}, \quad \{M_i\} = \begin{Bmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{Bmatrix}; \quad \{\theta_{ik}\} = \begin{Bmatrix} \theta_x \\ \theta_y \\ \theta_z \end{Bmatrix}_{ik}, \quad \{M_{ik}\} = \begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{Bmatrix}_{ik}.$$

Trecerea de la $\{\theta_i\}$ la $\{\theta_{ik}\}$ este realizată de submatricea $[\lambda_{ik}]$ a cosinuşilor directori ai axelor nodului faţă de cele ale barei:

$$\{\theta_{ik}\} = [\lambda_{ik}]\{\theta_i\}. \tag{2}$$

Momentele $\{M_{ik}\}$ sînt funcţii liniare de $\{\theta_{ik}\}$ prin intermediul rigidităţilor $[k_{ik}]$ ale elementului:

$$\{M_{ik}\} = [k_{ik}]\{\theta_{ik}\} = [k_{ik}][\lambda_{ik}]\{\theta_i\}. \tag{3}$$

Proiectînd aceste momente prin $[\lambda_{ik}^T]$ din nou în coordonatele nodului şi sumînd pentru toate barele care concură în nod se obţine matricea de tipul 3×3 a rigidităţii nodului:

$$[k_i] = \sum_i [\lambda_{ik}^T][k_{ik}][\lambda_{ik}]. \tag{4}$$

Notînd cu $[k_{ii}]$ diagonala acesteia, expresia vectorului $\{\theta_i\}$ funcţie de $\{M_i\}$, va fi:

$$\{\theta_i\} = [k_{ii}^{-1}]\{M_i\}. \tag{5}$$

Din (3) şi (5) rezultă rigiditatea relativă a capătului de bară:

$$[r_{ik}] = [k_{ik}][\lambda_{ik}][k_{ii}^{-1}], \quad \{M_{ik}\} = [r_{ik}]\{M_i\}. \tag{6}$$

Momentele $\{M_{ik}\}$ se transmit la capătul k prin

$$[\gamma_{ik}] = \begin{bmatrix} \gamma_x & & \\ & \gamma_y & \\ & & \gamma_z \end{bmatrix}, \tag{7}$$

unde γ_x, γ_x, γ_z sînt coeficienţii de transmitere a momentului de torsiune şi a celor două momente încovoietoare. Proiectînd momentele transmise în coordonatele nodului k se obţine coeficientul matricial:

$$[\mu_{ki}] = [\lambda_{ik}^T][\gamma_{ik}][r_{ik}]. \tag{8}$$

Dacă în cazul structurilor plane μ_{ii} era egal cu unitatea, pentru structurile spaţiale

$$[\mu_{ii}] = [k_i][k_{ii}^{-1}]. \tag{9}$$

Un lanţ va fi fixat, ca şi în cazul structurilor plane, printr-un singur parametru ψ_0. În orice lanţ o bară poate suferi numai rotirile ψ_y şi ψ_z; rotirile nodurilor fiind nule rezultă $\psi_x = 0$. Notînd $\bar{k}_y^{\psi}$ şi k_z^{ψ} rigidităţile la deplasare ale unei bare, rigiditatea $\bar{k}_A'$ a unui lanţ şi rigidităţile relative ale capătului de bară ik vor avea expresiile:

$$(10)\quad \bar{k}'_A = \sum_A [0\ |\bar{k}^{\psi}_y|\ |\bar{k}^{\psi}_z|] \begin{Bmatrix} 0 \\ |\beta_y| \\ |\beta_z| \end{Bmatrix}_{ik} = \sum_A (|\bar{k}'_y| + |\bar{k}'_z|)_{ik},\quad \{\nu'_{ik}\} = \begin{Bmatrix} 0 \\ \bar{k}'_y \\ \bar{k}'_z \end{Bmatrix} \frac{1}{\bar{k}'_A}.$$

Proiectînd prin $[\lambda^T_{ik}]$ momentele din capetele barelor în coordonatele nodului i, prin sumare se obţine:

$$(11)\quad [\mu_{iA}] = \sum_i [\lambda^T_{ik}]\{\nu'_{ik}\}.$$

Deducerea coeficienţilor $[\mu_{Ai}]$ şi $[\mu_{AB}]$ se efectuează cu ajutorul lucrului mecanic virtual:

$$(12)\quad [\mu_{Ai}] = -\frac{1}{\beta_A}\sum_i [\beta_{ik}](E + [\gamma_{ik}])[r_{ik}],$$

$$(13)\quad [\mu_{AB}] = -\frac{1}{\beta_A}\sum_A [\nu'^B_{ik}]\{\beta^A_{ik}\},$$

unde:

$$\beta_A = -\frac{\sum_A (\bar{k}''_y + \bar{k}''_z)_{ik}}{\sum_A (\bar{k}'_y + \bar{k}'_z)_{ik}},\quad \bar{k}''_y = \bar{k}'_y\beta_y,\ \bar{k}''_z = \bar{k}'_z\beta_z.$$

Termenii liberi au expresiile:

$$(14)\quad \begin{aligned} \{\mathcal{M}_i\} &= \{\mathcal{M}_{ei}\} + \sum_i [\lambda^T_{ik}]\{\mathcal{M}_{ik}\}, \\ \mathcal{M}_A &= \frac{1}{\beta_A}\left[\sum_A F_i\Delta_i + \sum_A ([\mathcal{M}_{ik}] + [\mathcal{M}_{ki}])\{-\beta_{ik}\}\right], \end{aligned}$$

unde $\{\mathcal{M}_{ei}\}$ este vectorul momentelor exterioare concentrate în nodul i, $\{\mathcal{M}_{ik}\}$ cel al momentelor de încastrare perfectă ce acţionează asupra barei iar Δ_i — deplasarea după direcţia forţei F_i cînd $\psi_{0A} = 1$, celelalte deplasări fiind împiedicate.

3. Rezolvarea matricială a structurilor spaţiale prin procedeul momentelor active

Se generalizează pentru structurile spaţiale procedeul prezentat în [2]. Structurii din fig. 1 *a* i se asociază graful din fig. 1 *b*.

Prin orientare, fiecărei bare s i se fixează o origine o şi o terminaţie t. Fie s numărul barelor şi n numărul nodurilor ce pot suferi deplasări. Matricile incidentale de nod $[N_0]$ şi $[N_t]$, de tipul (s,n), au coeficienţii n_{ij} egali cu 1 sau 0 după cum originea, respectiv terminaţia barei i se află sau nu în nodul j. Pe arborele grafului (reprezentat cu linie groasă în fig. 1 *b*) se poate

ajunge de la teren la orice nod pe un singur drum. Matricea $[T]$, incidentală de arbore de tipul (n,s), ale cărei elemente t_{ij} au una din valorile $1, -1$ sau 0 după cum s_j se găsește pe drumul marcat de arbore și are sensul de la n_0 la n_i, sens contrar, sau nu se găsește pe acest drum, efectuează sumări de la teren pînă la nodurile n_i.

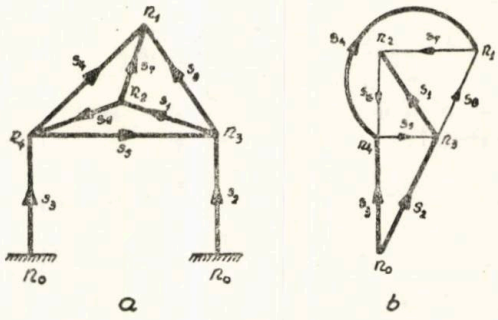


Fig. 1

3.1. Rigiditățile absolute ale capetelor de bară

Fie $\{\theta\}$, $\{D_0\}$ și $\{D_t\}$ vectorii rotirilor nodurilor, originilor, respectiv terminațiilor barelor:

$$(15)\qquad \{\theta\}=\begin{Bmatrix}\theta_1\\ \vdots\\ \theta_i\\ \vdots\\ \theta_n\end{Bmatrix}.\quad \{D_0\}=\begin{Bmatrix}\theta_1\\ \vdots\\ \theta_s\end{Bmatrix}_o.\quad \{D_t\}=\begin{Bmatrix}\theta_1\\ \vdots\\ \theta_s\end{Bmatrix}_t,\quad \{\theta_s\}=\begin{Bmatrix}\theta_x\\ \theta_y\\ \theta_z\end{Bmatrix}.$$

Pentru ca matricile incidentale de nod să exprime direct rotirile capetelor de bară funcție de rotirile nodurilor este suficient să se substituie în $[N_o]$ și $[N_t]$ unitatea prin submatricea $[\lambda]$ a barei corespunzătoare. Se notează cu $[N_o^*]$ și $[N_t^*]$ matricile obținute. Fie $[k_o]$ și $[k_t]$ matricile diagonale ale rigidităților originilor, respectiv terminațiilor celor s elemente. Momentele corespunzătoare rotirilor $\{D_o\}$ și $\{D_t\}$, vor fi:

$$\begin{Bmatrix}M_0\\ M_t\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}k_o & 0\\ 0 & k_t\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}D_o\\ D_t\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}k_o & 0\\ 0 & k_t\end{bmatrix}\begin{bmatrix}N_o^*\\ N_t^*\end{bmatrix}\{\theta\},$$

încît rigiditățile absolute ale capetelor de bară au expresiile:

$$(16)\qquad \begin{cases}[K_o]=[k_o N_o^*],\\ [K_t]=[k_t N_t^*],\end{cases}\quad \begin{Bmatrix}M_o\\ M_t\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}K_o\\ K_t\end{bmatrix}\{\theta\}.$$

3.2. Rigiditățile absolute ale nodurilor. Rigiditățile relative ale capetelor de bară

Sumarea pe noduri a momentelor din capetele barelor proiectate pe axele de coordonate ale nodurilor este efectuată de matricile $[N_o^{*T}]$ și $[N_t^{*T}]$, încît matricea rigidităților absolute ale nodurului va fi :

$$[K] = [N_o^{*T} \vdots N_t^{*T}] \begin{bmatrix} K_o \\ K_t \end{bmatrix}. \tag{17}$$

Notînd cu $[K_{ii}]$ diagonala acesteia, expresia rotirilor $\{\theta\}$ funcție de momentele active de nod $\{M_{(n)}\}$ va fi:

$$\{\theta\} = [K_{ii}^{-1}]\{M_{(n)}\}. \tag{18 a}$$

Pentru ca cele trei momente active ale unui nod să fie independente — ceea ce este util în reducerea numărului de necunoscute — în locul coeficienților de rigiditate principali $[K_{ii}]$ se va utiliza matricea diagonal-celulară $[K]$:

$$\{\theta\} = [K^{-1}]\{M_{(n)}\}. \tag{18 b}$$

Rigiditățile relative ale capetelor de bară se obțin substituind pe $\{\theta\}$ din (18 a), respectiv (18 b), în (16):

$$\begin{cases} \begin{Bmatrix} M_o \\ M_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} K_o \\ K_t \end{bmatrix} [K_{ii}^{-1}]\{M_{(n)}\} = \begin{bmatrix} r_o \\ r_t \end{bmatrix} \{M_{(n)}\}, \\ r_o = [K_o K_{ii}^{-1}], \qquad [r_o] = [K_o K^{-1}], \\ r_t = [K_t K_{ii}^{-1}], \quad \text{respectiv} \quad [r_t] = [K_t K^{-1}]. \end{cases} \tag{19}$$

Fie $[\Gamma_{to}]$ și $[\Gamma_{ot}]$ matricele de transmitere a momentelor de la terminații, respectiv origini, la capetele opuse ale barelor:

$$[\Gamma_{to}] = \begin{bmatrix} \gamma_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \gamma_s \end{bmatrix}_{to}, \qquad [\Gamma_{ot}] = \begin{bmatrix} \gamma_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \gamma_s \end{bmatrix}_{ot},$$

$[\gamma_s]$ având expresia (7) Matricele coeficienților de transmitere a momentelor de la noduri la extremitățile opuse ale elementelor vor fi:

$$[\mu_o] = [\Gamma_{to}\gamma_t], \quad [\mu_t] = [\Gamma_{ot} r_o]. \tag{20}$$

3.3 Rigiditățile relative la deplasare ale capetelor de bară

În [3] se prezintă calculul matricii $[\beta]$ de tipul $3\ s \times r$, care exprimă rotirile barelor funcție de parametri, $\{\psi_{0A} \dots \psi_{0r}\} = \{\psi_A\}$:

$$\{\psi_{ik}\} = [\beta]\{\psi_A\}. \tag{21}$$

Rigiditățile la deplasare sînt matricele diagonale $[\bar{K}_o^{\psi}]$ și $[\bar{K}_t^{\psi}]$. Rigiditățile corectate vor fi:

$$[\bar{K}_o'^{\psi}] = [\bar{K}_o^{\psi}][\beta], \quad [\bar{K}_t'^{\psi}] = [\bar{K}_t^{\psi}][\beta]. \tag{22}$$

Rigiditatea unui lanț se obține adunînd valorile absolute corectate ale originilor și terminațiilor aflate în coloana corespunzătoare. Rigiditățile lanțurilor vor fi cuprinse într-o matrice diagonală $[\bar{K}'_A]$ de tipul $r \times r$, iar cele relative ale capetelor de bară sînt de forma:

$$[\nu'_o] = [\bar{K}'_o][K'_A]^{-1}, \quad [\nu'_t] = [\bar{K}'_t][\bar{K}'_A]^{-1}. \tag{23}$$

Momentele finale din capetele barelor vor fi:

$$\begin{Bmatrix} M_o \\ M_t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_o \\ \mathcal{M}_t \end{Bmatrix} + \left[\begin{array}{c|c} r_o + \mu_o & \nu'_o \\ \hline r_t + \mu_t & \nu'_t \end{array}\right] \{M\}, \tag{24}$$

unde $\begin{Bmatrix} \mathcal{M}_o \\ \mathcal{M}_t \end{Bmatrix}$ sînt momentele de încastrare perfectă spre bară iar $\{M\}$ —vectorul momentelor active de nod și lanț.

Sistemul de ecuații (1) poate fi scris sub forma;

$$\left[\begin{array}{c|c} \mu_{ik} & \mu_{iA} \\ \hline \mu_{Ai} & \mu_{AB} \end{array}\right] \begin{Bmatrix} M_1 \\ \vdots \\ M_n \\ \hline M_A \\ \vdots \\ M_r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{M}_n \\ \hline \mathcal{M}_A \\ \vdots \\ \mathcal{M}_r \end{Bmatrix}. \tag{25}$$

a) *Matricea* $[\mu_{ik}]$ *de ordinul* $3n \times 3n$. Momentele din capetele barelor produse de momentele active de nod se sumează pe noduri prin $[N_o^{*T} \mid N_t^{*T}]$ (fig. 2):

$$[\mu_{ik}] = [N_o^{*T} \mid N_t^{*T}] \begin{bmatrix} r_o + \mu_o \\ r_t + \mu_t \end{bmatrix}. \tag{26}$$

b) *Matricea* $[\mu_{iA}]$ *de ordinul* $3n \times r$. Momentele din capetele barelor produse de momentele active de lanț se sumează pe noduri (fig. 2):

$$[\mu_{iA}] = [N_o^{*T} \mid N_t^{*T}] \begin{bmatrix} \nu'_o \\ \nu'_t \end{bmatrix}. \tag{27}$$

c) *Matricea* $[\mu_{Ai}]$ *de ordinul* $r \times 3n$. Fie $[\beta_A]$ matricea diagonală $r \times r$

a coeficienților de proporționalitate a rotirilor celor r lanțuri:

$$[\mu_{Ai}][\beta_A] + [\beta^T \mid \beta^T]\begin{bmatrix} \gamma_o + \mu_o \\ \gamma_t + \mu_t \end{bmatrix} = 0,$$

de unde rezultă

$$[\mu_{Ai}] = -[\beta_A]^{-1}[\beta^T \mid \beta^T]\begin{bmatrix} \gamma_o + \mu_o \\ \gamma_t + \mu_t \end{bmatrix}. \tag{28}$$

Matricea $[\beta_A]$ este diagonala matricii $-[\overline{K}''_A][\overline{K}'_A]^{-1}$, unde

$$[\overline{K}''_A] = [\beta^T \mid \beta^T]\begin{bmatrix} \overline{K}'_o \\ \overline{K}'_t \end{bmatrix}.$$

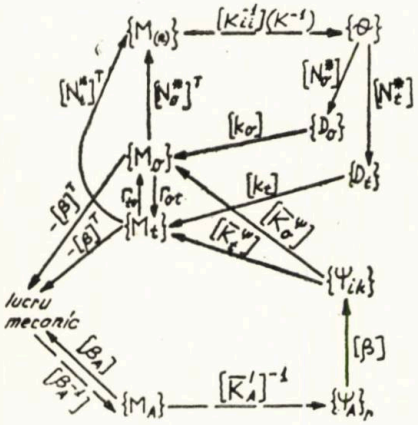


Fig. 2

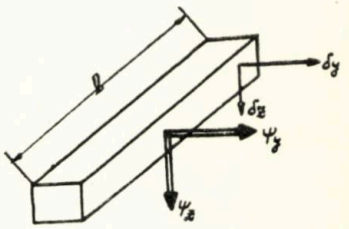


Fig. 3

d) *Matricea* $[\mu_{AB}]$ *de ordinul* $r \times r$:

$$[\mu_{AB}] = -[\beta_A^{-1}][\beta^T \mid \beta^T]\begin{bmatrix} \nu'_o \\ \nu'_t \end{bmatrix}. \tag{29}$$

e) *Termenii liberi*:

$$\begin{cases} \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{M}_n \end{Bmatrix} = [N_o^{*T} \mid N_t^{*T}]\begin{Bmatrix} \mathcal{M}_o \\ \\ \mathcal{M}_t \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} M_{e1} \\ \vdots \\ M_{en} \end{Bmatrix}, \\ \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_A \\ \vdots \\ \mathcal{M}_r \end{Bmatrix} = [\beta_A^{-1}](-[\beta^T \mid \beta^T]\begin{Bmatrix} \mathcal{M}_o \\ \\ \mathcal{M}_t \end{Bmatrix} + [\Delta^T]\{F_e\}), \end{cases} \tag{30}$$

în care $[\Delta]$ este matricea celor $3n$ componente deplasări de noduri în cele r lanţuri.

Deplasările relative dintre capetele barei sînt: $\delta_y = \psi_z l$, $\delta_z = -\psi_y l$. În coordonatele nodurilor acestea devin:

$$\begin{Bmatrix} \delta_X \\ \delta_Y \\ \delta_Z \end{Bmatrix} = [\lambda^T] \begin{Bmatrix} 0 \\ \delta_y \\ \delta_z \end{Bmatrix} = l \begin{bmatrix} \lambda_{11} & -\lambda_{31} & \lambda_{21} \\ \lambda_{12} & -\lambda_{32} & \lambda_{22} \\ \lambda_{13} & -\lambda_{33} & \lambda_{23} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} 0 \\ \psi_y \\ \psi_z \end{Bmatrix} = l[\lambda^T_{1,-3,2}] \begin{Bmatrix} 0 \\ \psi_y \\ \psi_z \end{Bmatrix}.$$

Notînd cu $[T^*]$ matricea obţinută prin substituţia în $[T]$ a unităţii cu $l[\lambda^T_{1,-3,2}]$, corespunzătoare fiecărei bare, rezultă:

$$[\Delta] = [T^*]\,[\beta].$$

4. Simplificări în formularea procedeului momentelor active

4.1. O primă simplificare se obţine considerînd drept bară de suport a momentului activ M_A a lanţului A aceea a cărei rotire este ψ_{0A}. Astfel β_A devine egal cu unitatea iar întreaga matrice $[\beta_A]^{-1}$ devine matricea unitate şi nu mai este necesar calculul ei (fig. 4).

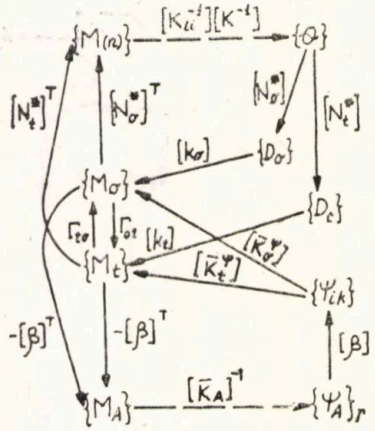


Fig. 4

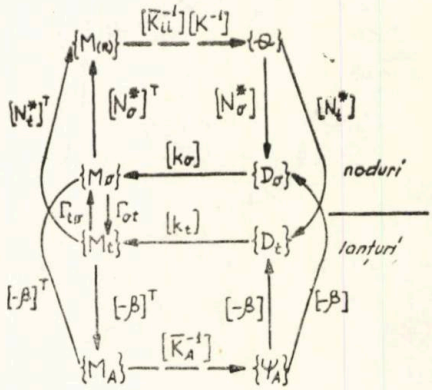


Fig. 5

Determinarea simultană a tuturor rigidităţilor lanţurilor, adică a matricii diagonale $[K_A]$, se poate urmări în graful operatorial din fig. 4.

Matricea $[\beta]$ transformă rotirile de lanţ $\{\psi_A\}$ în rotiri de bară $\{\psi_{ik}\}$; acestea sînt transformate de $[\bar{K}^{\psi}_{o}]$ şi $[\bar{K}^{\psi}_{t}]$ în momente ale originilor, respectiv ale terminaţiilor şi sumate apoi de $[-\beta^T]$ pe fiecare din

cele r lanţuri; deci $[\bar{K}_A]$ este diagonala matricii produs

$$-[\beta^T \mid \beta^T] \begin{bmatrix} \bar{K}_o^{\psi} & 0 \\ 0 & \bar{K}_t^{\psi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta \\ \beta \end{bmatrix}.$$

4.2. Orice rotire de bară este echivalentă cu o pereche de rotiri la extremităţile elementului, egale şi de sens contrar acesteia:

$$\{D_o\} = \{D_t\} = -\{\psi_{ik}\}$$

şi corespunzător:

$$[\bar{K}_o^{\psi}] = -[k_o] - [\Gamma_{to} k_t], \quad [\bar{K}_t^{\psi}] = -[k_t] - [\Gamma_{ot} k_o].$$

În acest mod se realizează o analogie perfectă între noduri şi lanţuri (fig. 5). Aceasta permite obţinerea unei expresii unice pentru coeficienţii $[\mu_{ik}]$, $[\mu_{iA}]$, $[\mu_{Ai}]$ şi $[\mu_{AB}]$. Vom nota cu i elementele referitoare la noduri şi cu A cele corespunzătoare lanţurilor:

$$[U_{oi}] = [N_o^*], \quad [U_{ti}] = [N_t^*], \quad U_{0A} = [-\beta], \quad U_{0B} = [-\beta];$$

$$K_i^{-1} = [K_{ii}^{-1}](K^{-1}), \quad K_A^{-1} = [\bar{K}_A]^{-1};$$

$$k_{oo} = [k_o], \quad k_{tt} = [k_t], \quad k_{ot} = [\Gamma_{to} k_t], \quad k_{to} = [\Gamma_{ot} k_o],$$

matricele $k_{j,h}$, $(j=0, t; h=0, t)$ fiind diagonale. Expresia coeficienţilor va fi:

$$[\mu_{ef}] = \sum_{\substack{j=o,t \\ h=o,t}} U_{je}^T k_{jh} U_{hf} K_f^{-1}, \quad (e = i, A; F = i, A). \tag{31}$$

5. Procedeul momentelor active şi procedeul matricii de rigiditate

Notînd:

$$[A_o] = [N_o^* \mid -\beta], \quad [A_t] = [N_t^* \mid -\beta], \quad [K_t^{-1}] = \begin{bmatrix} K_i^{-1} & 0 \\ 0 & \bar{K}_A^{-1} \end{bmatrix}.$$

pentru întreaga matrice a coeficienţilor rezultă expresia:

$$[\mu] = \sum_{\substack{j=o,t \\ h=o,t}} [A_j^T][k_{jh}][A_h][K_t^{-1}]. \tag{32}$$

În fig. 6 $\{\Delta\} = \begin{Bmatrix} \theta \\ \psi_A \end{Bmatrix}$ iar $\{M\} = \begin{Bmatrix} M_{(n)} \\ M_A \end{Bmatrix}$. Notînd:

$$[K_d] = \begin{bmatrix} k_o & k_{ot} \\ k_{to} & k_t \end{bmatrix}, \quad [A] = \begin{bmatrix} A_o \\ A_t \end{bmatrix},$$

relaţia (32) capătă forma:

(33) $$[\mu] = [A^T][K_d][A][K_t^{-1}];$$

cu alte cuvinte dacă în procedeul momentelor active s-ar trece de la necunoscutele momente $\{M\}$ la necunoscute rotiri de noduri şi lanţuri $\{\Delta\}$ s-ar obţine prin transformările precizate matricea coeficienţilor din forma matricială a metodei deformaţiilor:

$$[K_f] = [A^T][K_d][A].$$

Precizăm însă că matricea $[K_d]$ nu este diagonal celulară, ci are o formă mai simplă, fiind alcătuită din patru submatrice *diagonale.*

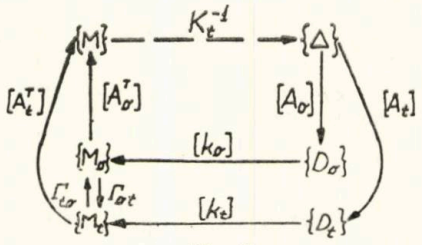


Fig. 6

Determinarea unei expresii unice pentru cei patru coeficienţi simplifică programarea calculului structurilor plane şi spaţiale la maşinile electronice.

Primită la 20 XII 1969

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de statică şi rezistenţa materialelor

BIBLIOGRAFIE

1. Şesan A., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1958, **IV(VIII)**, *3—4*, pp. 353—358.
2. Şesan A., Vulpe A., Tutoş N., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1968, **XIV (XVIII)**, *1—2*, pp. 515—522.
3. Şesan A., Vulpe A., Macavei Fl., *Unele consideraţii privind rezolvarea matricială a structurilor plane şi spaţiale prin metoda deformaţiilor.* Conf. de Mec. Apl., iunie 1969.

SIMPLIFICATIONS IN THE SOLVING OF SPACE STRUCTURES BY ACTIVE MOMENTS METHOD

(Summary)

It is proposed a matrix formulation of the active moments method for the solving of space structures. The only expression established for the four coefficients simplifies the programming at the digital computers. The procedure is presented in connection with stiffness matrix method.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C.Z. 624.07

COMPACTIFICARE SUCCESIVĂ ÎN REZOLVAREA MATRICIALĂ A STRUCTURILOR SPAŢIALE

DE

ADRIAN VULPE

1. Rezolvarea la calculatoare electronice de capacitate redusă a sistemelor complexe alcătuite din bare — în deosebi a celor spaţiale — prezintă dificultăţi chiar şi în momentul de faţă. Numărul redus de adrese faţă de numărul ridicat de necunoscute nu împiedică programarea, impune doar examinarea particularităţilor topologice ale structurilor.

Calculul oricărei structuri din bare conduce la rezolvarea unui sistem de ecuaţii:

$$[M]\{X\} = \{b\}. \tag{1}$$

Se prezintă un procedeu general de reducere a numărului de necunoscute care permite programarea calculului sistemelor spaţiale cu grad ridicat de nedeterminare cinematic-elastică la calculatoarele de capacitate medie şi redusă.

2. Fie $\{X_1\}$ vectorul necunoscutelor care se elimină iar $\{X_2\}$ cel al variabilelor care se păstrează ca necunoscute:

$$\{X\} = \begin{Bmatrix} X_1 \\ X_2 \end{Bmatrix} \tag{2}$$

şi corespunzător

$$b = \begin{Bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{Bmatrix}, \quad [M] = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}. \tag{3}$$

Sistemul (1) devine:

$$[M_{11}]\{X_1\} + [M_{12}]\{X_2\} = \{b_1\}, \tag{4a}$$

$$[M_{21}]\{X_1\} + [M_{22}]\{X_2\} = \{b_2\}. \tag{4b}$$

Din (4 a) rezultă

$$\{X_1\} = [M_{11}]^{-1}(b_1) - [M_{11}]^{-1}[M_{12}]\{X_2\}\,. \tag{5}$$

Substituind valoarea astfel obţinută a lui $\{X_1\}$ în (4 b) se obţine:

$$[M_{22} - M_{21}M_{11}^{-1}M_{12}]\{X_2\} = \{b_2\} - [M_{21}M_{11}^{-1}b_1]. \tag{6}$$

Ultima relaţie reprezintă noul sistem de ecuaţii, avînd ca necunoscute numai pe $\{X_2\}$. Din punct de vedere fizic eliminarea vectorului $\{X_1\}$ poate fi considerată drept o apropiere a sistemului de bază de structura reală (eliberarea blocajelor corespunzătoare acestui vector, în metoda deplasărilor).

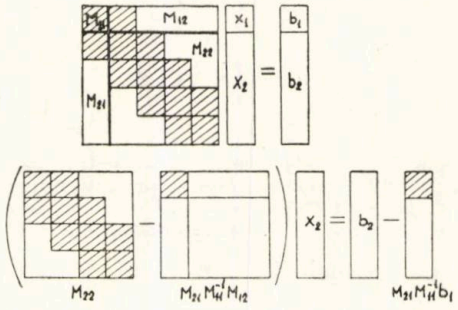


Fig. 1

În cazul structurilor dezvoltate pe o direcţie, alegînd substructuri suficient de mari, orice substructură va fi învecinată — de o parte şi alta — cu numai cîte o substructură, iar matricea de rigiditate capătă forma cvasi tridiagonală.

Considerînd drept necunoscute $\{X_1\}$ cele corespunzătoare unei substructuri marginale, eliminarea lor va modifica — datorită formei particulare a matricelor $[M_{21}]$ şi $[M_{12}]$ (fig. 1) — numai coeficienţii şi termenii liberi corespunzători substructurii adiacente.

Se repetă această operaţie alegînd ca noi necunoscute $\{X_1\}$ numai pe acelea care au suferit modificări în prima eliminare. Astfel se stabileşte relaţia de recurenţă caracteristică matricelor cvasitridiagonale [1], [2]. Notînd cu asterisc noua matrice a coeficienţilor şi noul termen liber, după etapa i de eliminare se obţine:

$$M^*_{i+1,\,i+1} = M_{i+1,\,i+1} - M_{i+1,\,i}\,M^{*-1}_{i,\,i}\,M_{i,\,i+1}, \tag{7}$$

şi

$$b^*_{i+1} = b_{i+1} - M_{i+1,\,i}\,M^{*-1}_{i,\,i}\,b_i\,. \tag{8}$$

Procedeul este avantajos dacă în fiecare etapă ordinul matricei $[M^*_{i,i}]$ este suficient de mic pentru a fi posibilă inversarea la un calculator de capacitate obișnuită, ceea ce necesită ca structura să fie dezvoltată pe o direcție[1]).

3. Cea mai dificilă operație în eliminarea de necunoscute o constituie inversarea matricei $[M_{11}]$.

În procedeul divizării în substructuri [1], [3] necunoscutele eliminate corespund nodurilor „interioare", iar cele păstrate — nodurilor „de legătură" dintre substructuri (fig. 2*a*).

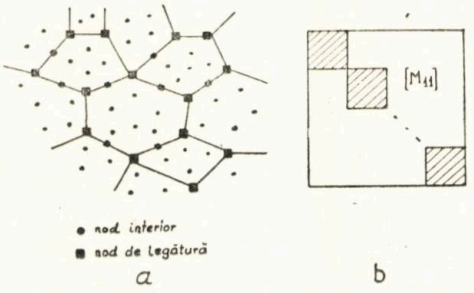


Fig. 2

Nodurile interioare ale unei substructuri nu sînt legate de nodurile interioare ale nici unei substructuri încît matricea $[M_{11}]$ ia forma diagonal-celulară (fig. 2*b*), ordinul unei submatrici a acesteia fiind egal cu numărul componentelor deplasării ale nodurilor interioare ale substructurii respective. Inversarea matricei $[M_{11}]$ se reduce la găsirea inverselor submatricelor de pe diagonală.

O eliminare mai simplă a necunoscutelor s-ar obține în cazul cînd matricea $[M_{11}]$ se poate reduce la matricea unitate. Cea mai dificilă operație ar fi complet eliminată, relația (6) căpătînd forma:

$$[M_{22} - M_{21}\, M_{12}]\,\{X_2\} = \{b_2 - M_{21}\, b_1\}\,. \tag{9}$$

Matricea $[M_{11}]$ devine matricea unitate dacă necunoscutele $\{X_1\}$ sînt independente. În metoda deplasărilor rotirile nodurilor nelegate direct sînt independente; de asemenea există lanțuri independente. Se pot elimina: necunoscute de nod independente, necunoscute de lanț independente, necunoscute de nod și lanț independente.

4. Numărul necunoscutelor de nod este în general mult mai mare decît al celor de lanț; de asemenea, eliminarea unei necunoscute de lanț presupune menținerea ca necunoscute a tuturor rotirilor nodurilor legate de lanțul respectiv. Or, în cazul structurilor complexe—plane și mai ales spa-

[1]) În procedeul propus în această lucrare se realizează o eliminare succesivă de necunoscute, independentă de forma structurii.

țiale — un lanț conține foarte multe noduri, deci eliminarea a numai unor necunoscute de lanț cît și eliminarea concomitentă a unor necunoscute de lanț și a altora de nod ar fi mai puțin avantajoase decît eliminarea a numai de necunoscute de nod.

Se consideră sistemul de ecuații din metoda deformațiilor:

$$\{F\} = [K]\{\Delta\}, \tag{10}$$

în care $\{F\}$ este vectorul cunoscut al forțelor exterioare, $[K]$ — matricea de rigiditate a structurii iar $\{\Delta\} = \begin{Bmatrix} \theta \\ \psi_0 \end{Bmatrix}$ —vectorul necunoscutelor; cu $\{\theta\}$ s-a notat vectorul rotirilor celor n noduri, iar cu $\{\psi_0\}$ cel al rotirilor celor r lanțuri:

$$\{\theta\} = \begin{Bmatrix} \theta_1 \\ \vdots \\ \theta_i \\ \vdots \\ \theta_n \end{Bmatrix}, \qquad \{\psi_0\} = \begin{Bmatrix} \psi_{0A} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \psi_{0r} \end{Bmatrix}. \tag{11}$$

Dintre acestea se pot elimina necunoscutele corespunzătoare nodurilor nelegate, adică cele dispuse în șah (reprezentate printr-un cerc în fig. 3).

Pentru structurile spațiale cele trei necunoscute rotiri ale unui nod sînt în general dependente. Este necesară trecerea la necunoscute momente [4] și anume momentul activ va acționa pe nodul deblocat după toate cele trei direcții ale sale. Astfel momentul activ după o axă nu va produce momente după celelalte două axe, deci noile necunoscute vor fi independente. Pentru un nod i rezultă

$$\{x_i\} = [k_i]\{\theta_i\}, \tag{12}$$

unde:

$$\{x_i\} = \begin{Bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{Bmatrix}_i$$

este momentul activ de nod iar $[k_i]$ — submatricea de tipul 3×3 a rigidității nodului i, aflată pe diagonala matricei $[K]$.

Dacă n_1 este numărul nodurilor a căror necunoscute se elimină, avem:

$$\begin{Bmatrix} \theta_1 \\ \vdots \\ \theta_{n_1} \\ \theta_{n_1+1} \\ \vdots \\ \theta_n \\ \psi_{0A} \\ \vdots \\ \psi_{0r} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} [k_1]^{-1} & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & [k_{n_1}]^{-1} & & & & \\ & & & E & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & E & \\ & & & & & & 1 \\ & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_{n_1} \\ \theta_{n_1+1} \\ \vdots \\ \theta_n \\ \psi_{0A} \\ \vdots \\ \psi_{0r} \end{Bmatrix} \tag{13a}$$

sau

$$\{\Delta\} = [K_1^{-1}]\{X^{(0)}\}. \tag{13b}$$

Sistemul de ecuații (10) devine:

$$\{b^{(0)}\} = [M^{(0)}]\{X^{(0)}\}, \tag{14a}$$

unde:

$$[M^{(0)}] = [K\,K_1^{-1}], \quad \{b^{(0)}\} = \{F\}.$$

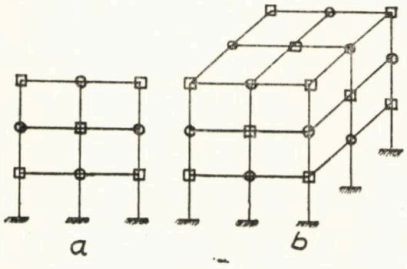


Fig. 3

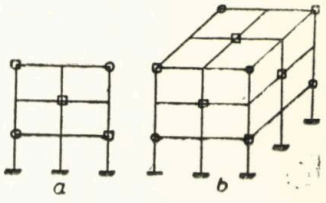


Fig. 4

Pentru eliminarea momentelor active ale primelor n_1 noduri se compartimentează în mod corespunzător vectorii $\{X^{(0)}\}$ și $\{b^{(0)}\}$ precum și matricea $[M^0]$:

$$\left\{\begin{array}{c} b_1^{(0)} \\ \cdots\cdots \\ b_2^{(0)} \end{array}\right\} = \left[\begin{array}{c:c} M_{11}^{(0)} & M_{12}^{(0)} \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ M_{21}^{(0)} & M_{22}^{(0)} \end{array}\right] \left\{\begin{array}{c} X_1^{(0)} \\ \cdots\cdots \\ X_2^{(0)} \end{array}\right\}, \tag{14b}$$

unde $[M_{11}^{(0)}]$ este matricea unitate.

Conform relației (9) sistemul redus de ecuații va fi:

$$\{b_2^{(0)} - M_{21}^{(0)} b_1^{(0)}\} = [M_{22}^{(0)} - M_{21}^{(0)} M_{12}^{(0)}]\{X_2^{(0)}\} \tag{15a}$$

sau

$$\{b^{(1)}\} = [\overline{M}]\{\overline{X}^{(1)}\}. \tag{15b}$$

Reducerea de necunoscute poate fi continuată într-o a doua etapă, nu înainte însă de a ortonormaliza rotirile nodurilor $n_1 + 1$, $n_1 + 2$, ..., n_2, prin trecerea la necunoscute momente active:

$$\{\overline{X}^{(1)}\} = [K_2^{-1}]\{X^{(1)}\}, \tag{16}$$

matricea $[K_2]$ având o formă analogă matricei $[K_1]$.

Pentru sistemul plan (fig. 3a) și cel spațial (fig. 3b) în prima etapă numărul necunoscutelor de nod se reduce de la 9 la 5, respectiv de la 81 la 42, iar în a doua etapă de la 5 la 3, respectiv de la 42 la 30 (fig. 4).

Pentru exemplele din fig. 4 eliminarea este totală, întrucît nu mai există necunoscute independente. În general reducerea continuă pînă cînd toate necunoscutele devin dependente; pe ultimul sistem de bază chiar şi cele mai depărtate noduri sînt legate.

Procedeul este ilustrat în fig. 5.

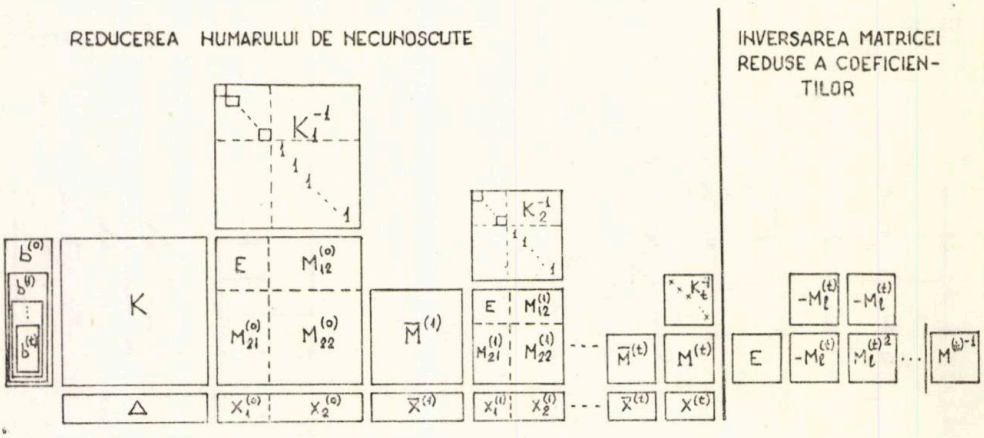


Fig. 5

5. În cazul structurilor spaţiale din bare neortogonale, în calculul matricei $[K_i^{-1}]$ se efectuează doar inversări de submatrice de ordinul trei, corespunzătoare nodurilor a căror necunoscute se elimină, în vederea ortonormalizării acestora.

Pentru structurile spaţiale alcătuite din bare ortogonale cît şi pentru cele plane matricea $[K_i]$ devine diagonală, încît inversarea ei se reduce la simpla inversare a elementelor sale diagonale.

Ortonormalizarea necunoscutelor denod care se elimină se poate realiza şi prin trecerea la coeficienţi de influenţă între deformaţii, obţinînd procedeul analog „momentelor active". În relaţia (10) matricea de rigiditate $[K]$ realizează trecerea de la vectorul deplasărilor $\{\Delta\}$ la cel al forţelor $\{F\}$. În procedeul momentelor active, prin înmulţirea la dreapta a matricii $[K]$ prin $[K_i^{-1}]$ se trece de la necunoscute deplasări la necunoscute forţe, obţinînd coeficienţi de influenţă între forţe. Într-un mod cu totul analog, şi anume prin înmulţirea la stînga cu $[K_i^{-1}]$, se trece de la vectorul cunoscut al forţelor $\{F\}$ la cel al deplasărilor obţinînd coeficienţi de influenţă între deplasări.

Pentru a elimina necunoscutele corespunzătoare nodurilor 1, 2, ..., n_1 se înmulţeşte la stînga ecuaţia (10) cu $[K_1^{-1}]$, $[K_1]$ fiind aceeaşi ca în procedeul precedent:

(17 a) $$\{K_1^{-1}F\} = [K_1^{-1}K]\{\Delta\}$$

sau

(17 b) $$\{b^{(0)}\} = [M^{(0)}]\{X^{(0)}\}.$$

Evidenţiind necunoscutele $(X_1^{(0)})$ care se elimină în prima etapă, se obţine:

(17 c) $$\begin{Bmatrix} b_1^{(0)} \\ b_2^{(0)} \end{Bmatrix} = \left[\begin{array}{c|c} M_{11}^{(0)} & M_{12}^{(0)} \\ \hline M_{21}^{(0)} & M_{22}^{(0)} \end{array}\right] \begin{Bmatrix} X_1^{(0)} \\ X^{(0)} \end{Bmatrix},$$

în care $[M_{11}^{(0)}]$ este şi în acest caz matricea unitate. După prima eliminare se obţine:

(18 a) $$\{b_2^{(0)} - M_{21}^{(0)} b_1^{(0)}\} = [M_{22}^{(0)} - M_{21}^{(0)} M_{12}^{(0)}]\{X_2^{(0)}\}$$

sau:

(18 b) $$\{\bar{b}^{(1)}\} = [\bar{M}^{(1)}]\{X^{(1)}\}.$$

Pentru ortonormalizare, se înmulţeşte la stînga ultima ecuaţie cu $[K_2^{-1}]$ rezultînd:

(18 c) $$\{K_2^{-1}\bar{b}^{(1)}\} = [K_2^{-1}\bar{M}^{(1)}]\{X^{(1)}\}$$

sau

(18 d) $$\{b^{(1)}\} = [M^{(1)}]\{X^{(1)}\}$$

şi eliminarea continuă pînă cînd, pe ultimul sistem de bază, toate necunoscutele sînt dependente.

Matricea redusă $[\bar{M}^{(i)}]$ nu mai conţine zerourile existente în matricea iniţială $[K]$, reducerea succesivă a ordinului matricei de rigiditate implicînd prin urmare „compactificarea" succesivă a acesteia.

Ultima variantă de „compactificare" a matricei coeficienţilor este ilustrată în fig. 6.

Cu cît structura este mai complexă, procentajul necunoscutelor eliminate este mai mare, ceea ce are o importanţă deosebită pentru calculul la ordinatoare, deoarece tocmai structurile complexe prezintă un număr ridicat de necunoscute.

Procedeul „compactificării" succesive reprezintă generalizarea pentru structurile spaţiale şi pentru un număr de etape pînă la eliminarea tuturor zerourilor din matricea coeficienţilor a „reducerii numărului de necunoscute în metoda deplasărilor" [4].

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

6. Independenţa nodurilor în diferite etape de eliminare se urmăreşte mai greu pentru structurile spaţiale decît pentru cele plane. În acest sens este util ca numerotarea nodurilor să se facă cu trei indici (i, j, k), fiecare indice reprezentînd o „coordonată" a nodului (fig. 7).

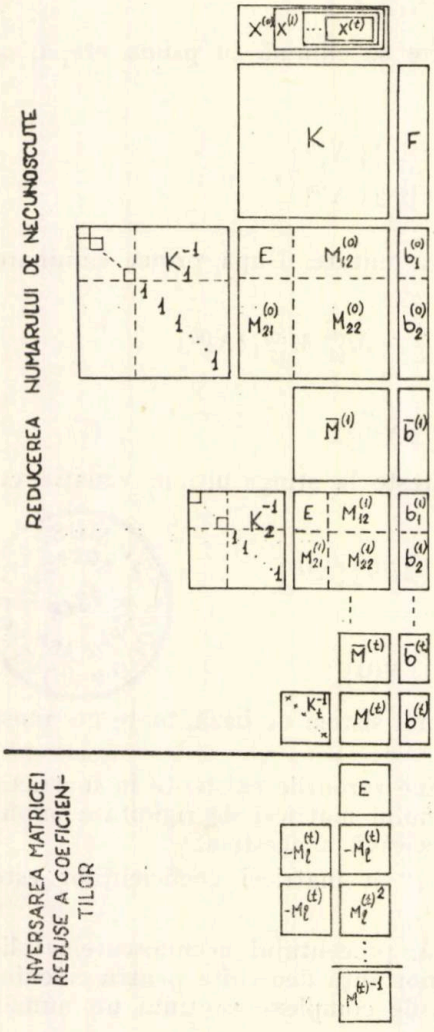


Fig. 6

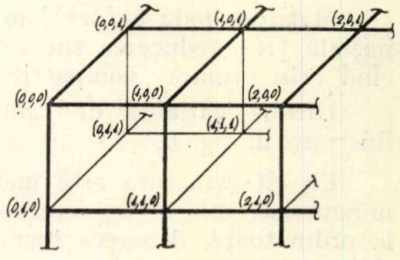


Fig. 7

Nodurile vecine diferă printr-o unitate la un singur indice. Fie d „distanţa" dintre două noduri (i_1, j_1, k_1), (i_2, j_2, k_2):

$$d = |i_2 - i_1| + |j_2 - j_1| + |k_2 - k_1|. \tag{19}$$

În prima etapă se elimină nodurile care nu sînt în primă vecinătate, adică cele pentru care $d = 2$; în a doua etapă cele pentru care $d = 2^2$, deoarece în urma primei eliminări nodurile cu $d = 2$ au devenit vecine. În a treia etapă se elimină cele cu $d = 2^3$ ș.a.m.d.

În sistemul de ecuații din ultima etapă, t, coeficienții diagonalei matricei $[\overline{M}^{(t)}]$ pot fi reduși la unitate prin înmulțirea acestei matrici cu $[K_t^{-1}]$, $[K_t]$ fiind diagonala lui $[\overline{M}^{(t)}]$. În primul procedeu (momente active) înmulțirea se face la dreapta (fig. 5), iar în cel de al doilea, la stînga (fig. 6), obținînd:

$$[M^{(t)}] = E + [M_l^{(t)}], \tag{20}$$

E fiind matricea unitate. iar $[M_l^{(t)}]$ matricea coeficienților laterali ai lui $[M^{(t)}]$.

Inversa matricei $[M^{(t)}]$ se determină prin dezvoltare în serie de puteri (fig. 5 și 6):

$$[M^{(t)}]^{-1} = E - [M_l^{(t)}] + [M_l^{(t)}]^2 - [M_l^{(t)}]^3 + \cdots + (-1)^n [M_l^{(t)}]^n + \cdots, \tag{21}$$

ceea ce revine la înmulțirea succesivă cu $-[M_l^{(t)}]$.

În acest mod în întregul proces de calcul se evită cea mai dificilă operație — inversarea de matrice — exceptînd submatricele de ordinul 3 în cazul sistemelor spațiale din bare neortogonale.

Primită la 8 XII 1969

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de statică și rezistența materialelor

BIBLIOGRAFIE

1. Derez G., Muller R., *Calcul des structures par division en sous-structures.* Construction Metallique, 1968, *2.*
2. Gatewood B.E., Ohanian N., *Tri-Diagonal Matrix Method for Complex Structures.* J. Structural Division, ASCE 1965, **91,** *ST2,* April.
3. Drymiotis A.G., Kazma N.G., *The Stiffness Method of Analysis Considering an Assembly of Members as a Structural Element.* The International Conference on Space Structures, University of Surrey, September, 1966.
4. Șesan A., *Number Reduction of Unknowns in the Slope Deflection Method.* Bul. Inst. polit. Iași, 1958, **IV(VIII),** *3—4,* pp. 353—358.

SUCCESSIVE COMPACTIFICATION PROCEEDING IN THE MATRIX SOLVING OF STRUCTURES

(Summary)

It is generalized the *Number Reduction of Unkowns in the Slope Deflections Method* [4] in which the reduction was realized for the plane structure, in a single stage.

The proceeding presented here is applicable to the space structures, the gradually passing to calculus system with kinematic-elastic undetermined degree from one to one advanced, permits the solving the complex structures at computers of small capacity. The reduction of the order of the stiffness matrix, which involves her compactification, is realized by successively free of the independent unknowns.

The proceeding is presented in two variants: in one taking as unkowns active moments and in the other are considered influence coefficients among the displacements. The manner of the unknowns elimination, and development in power series of the reduced coefficient matrix permit that in the whole calculus process to be not necessary to invert matrix of order higher than three.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

D. C. 530.17 ; 624.014.2 ; 624.044

SOME REQUIREMENTS OF SIMILITUDE LAWS IN MODELLING STEEL STRUCTURES AT SEISMIC ACTIONS

BY

LUCIAN STRAT

1. Introduction

In the experimental study of steel structures subjected to dynamic and earthquake-like actions — excepting prototypes having heights and spans relatively small and which can be tested at full-length scale — we do resort in most cases to model investigations.

The use of physic models in the analysis of mild steel frames behaviour, besides some well-known advantages (rapidity in manufacturing, research savings, possibility of performing various experiments in the calm space of a closed laboratory and so on), presents also the feasibility of permitting the achievement of sufficiently small samples made of the same material [1].

The mechanical properties of the model material are not changed by this modelling if the cross-section of the members is 10×10 mm at least [1], [2] or when it corresponds to the standardized shapes. When modelling steel structures (multistory frames) dynamically acted, it is imposed the observance of dynamic similitude laws requirements; depending on the aims of the analysis and on the performances given by the testing equipment it will be made the choice of some similitude scales and the derivation of the other ones.

In this paper are briefly described some requirements of the dynamic similitude laws when modelling in a natural field of gravity and when using the same material for the model as for the prototype. We also present some results obtained in the investigation of a three-storied steel structure having two spans. The model of this structure was tested on the fifteen tons shaking table in order to get the dynamic characteristics in different stages of behaviour.

2. Similitude Laws

The dimensionless parameters interfering in the experimental study of the physical phenomena are related by criterial equations of the form:

$$\varphi(\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{n-k}) = 0, \tag{1}$$

where: $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{n-k}$ are dimensionless complex quantities which are to be experimentally determined, n is the number of the physical quantities which are taken into account, k is the number of fundamental quantities selected from the Scale of the International System Unities or free of it. This number is equal to 3 when certain distorsions are not interfering.

In the theory of similitude the dimensionless parameters are denoted similitude criteria and they suppose the same numeric values for the model and the for original. So, whether from the point of view of inertial forces F_{ip} and F_{im} the ratio

$$\frac{F_{ip}}{F_{im}} = \frac{m_p a_p}{m_m a_m} = \text{const.} \tag{2}$$

is kept of the same value and whether we denote

$$\mu = \frac{m_m}{m_p}, \quad \alpha = \frac{l_m}{l_p}, \quad \xi = \frac{t_m}{t_p}, \tag{3}$$

we obtain the expression of Newton's criterion:

$$\frac{F_p}{F_m} = \frac{\xi^2}{\alpha\mu} = \mathcal{N}e \quad \text{or} \quad \alpha = \frac{\xi^2}{\mu \mathcal{N}e}. \tag{4}$$

Throughout this report we shall use the symbols of the similitude scales as given in Table 1.

In the design of physic models, one must also use results following from applying Cauchy's criterion which express the ratio of the inertial loads to the elastic ones. In this case we have:

$$\frac{F_i}{F_e} = \frac{\rho l^3 a}{\sigma l^2} = \mathcal{C}a. \tag{5}$$

Let us transcript (5) for the original and for the model:

$$\frac{\rho_p l_p^3 a_p}{l_p^2 \sigma_p} = \frac{\rho_m l_m^3 a_m}{l_m^2 \sigma_m};$$

therefore:

$$\frac{l_p}{l_m} \cdot \frac{a_p}{a_m} \cdot \frac{\sigma_p}{\sigma_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_p} = 1, \quad \alpha s \frac{1}{\beta} \delta = 1, \tag{6}$$

or

$$\frac{\alpha s \delta}{\beta} = 1. \tag{7}$$

Table 1

No.	Name of scale	Symbol of scale	Model vs. prototype	Relations between scales	Numerical value
1	Gravity acceleration	s	$\frac{a_m}{a_p}$	s	1
2	Linear dimensions	α	$\frac{l_m}{l_p}$	α	$\frac{1}{3}$
3	Young's modulus	ρ	$\frac{E_m}{E_p}$	$\frac{\alpha\delta}{\gamma}$	1
4	Specific mass	δ	$\frac{\rho m}{\rho p}$	δ	1
5	Specific strain	γ	$\frac{\varepsilon m}{\varepsilon p}$	$\gamma=\alpha\delta$	$\frac{1}{3}$
6	Unitary stress	β	$\frac{\sigma m}{\sigma p}$	$\beta=\gamma\rho$	$\frac{1}{3}$
7	Time, periods	ξ	$\frac{t_m}{t_p}$	$\xi=\sqrt{\alpha\gamma}$	$\frac{1}{3}$
8	Lumped force	φ	$\frac{P_m}{P_p}$	$\varphi=\alpha^3\delta$	$\frac{1}{27}$
9	Bending moment	$\mathcal{M}$	$\frac{M_m}{M_p}$	$\mathcal{M}=\alpha^4\delta$	$\frac{1}{81}$
10	Bending modulus	π_{EJ}	$\frac{(EI)_m}{(EI)_p}$	$\pi=\rho\alpha^4$	$\frac{1}{81}$

We can deduce from (7) the value of gravity acceleration which musbe imparted to structural model in order to reach a given a_p for the fullt scale frame (according to a certain degree of earthquake motion):

$$a_m = \frac{\beta}{\alpha\delta} a_p ;$$

if $a_m = a_p$, we can write:

(8) $$\beta = \alpha\delta.$$

Since according to Hooke's law we admit $\beta=\rho\gamma$ and models are carried out from prototype material $\rho = 1$ it follows $\beta = \gamma = \alpha\delta$. Taking also into account that $\delta = 1$, in this case we have:

(9) $$\beta = \gamma = \alpha.$$

Therefore, in view of performing model tests at a length scale $\alpha \neq 1$ in the situation $a_m = a_p$, it is necessary to adopt a distorsion for the specific strain scale γ which, according to (9), becomes of the same value as α and β.

It was proved to be suitable for the testing of any structural models on the fifteen ton shaking table to use similitude laws for the situation when the acceleration scale is unitary. This enables to avoid centrifugation procedures or the additional loading mounted in order to compensate the gravific weight.

The models were made employing mild steel rectangular bars scaled to $\alpha = \gamma = 1/3$. Since $\gamma \neq 1$, a distorsion for the specific strain scale was introduced; the measured values are adequate for the accuracy of the available strain gage equipment. In this case, the requirement regarding the Poisson's scale of the model and prototype, which must be unitary, is certainly fullfiled [3].

As can be seen in Fig. 1, the design of the metallic structural model — having two spans and three levels — scaled to $\alpha = 1/3$, required also the distorsion of the geometrical shape of prototype section. The prototype elements are achieved from I shapes (Fig. 1 *a*) and the model elements are made from equivalent rectangular bars (Fig. 1 *b*). The tested frames are systems with nine degrees of freedom.

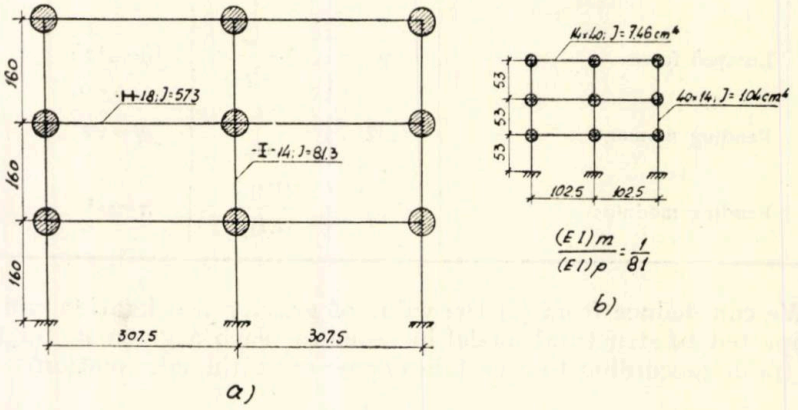


Fig. 1. — Three storied steel structure : *a* — prototype tested on the 140 ton shaking table, *b* — model tested on the 15 ton shaking table.

The models tested on the fifteen ton shaking table are designed according to the resulted bending modulus scale

$$\frac{(EI)_m}{(EI)_p} = \frac{1}{81}.$$

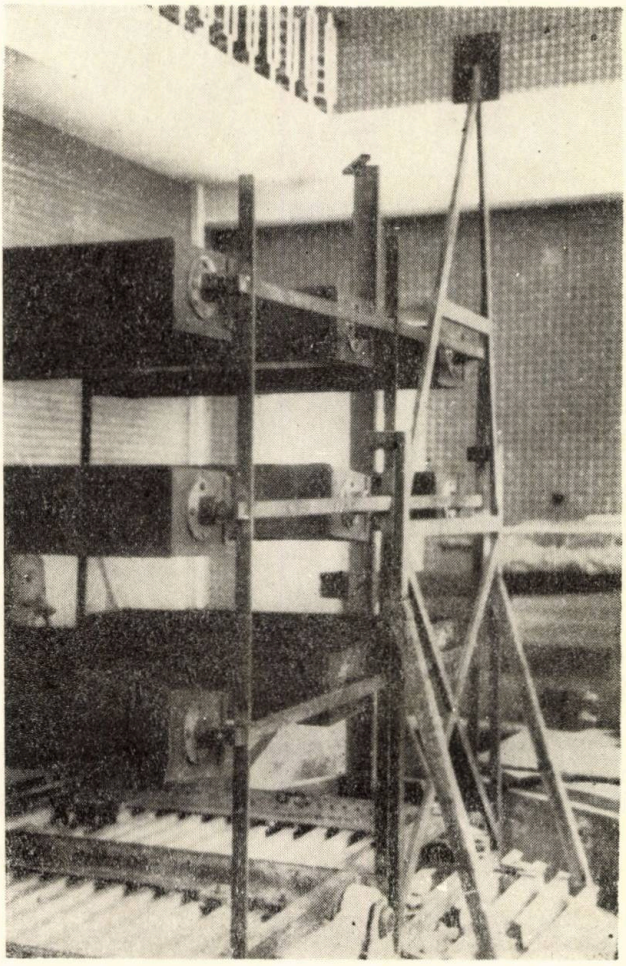


Fig. 2. — Steel structural model fixed on the 15 ton shaking table.

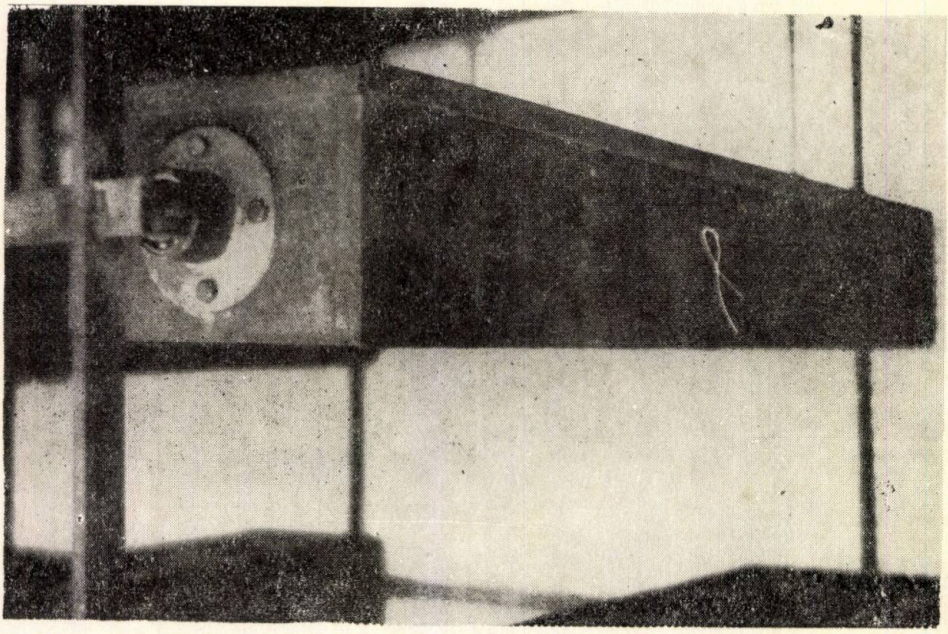


Fig. 3. — Load transmitting system.

The live load of the fifteen ton shaking table comprises 10 tons and the frequency domain varies from 1 to 16 cps. The resulting scales agree with the performances of the testing equipment.

The relations between the adopted similitude scales are presented in Table 1. We can state that the time scale

$$\xi = \sqrt{\alpha\gamma} \tag{10}$$

resulted equal to 1/3; this enabled to do resonance investigations for the first and the second mode of vibration.

In order to benefit by the plastic compliance reserves of elements achieved from I shapes, the columns of the structure were disposed after the minor axis; so were the similar rectangular bars which formed the columns of the model. In this way appearance of plastic hinges was directed in the columns, the fully plastic moment of girders being greater as the columns one. The columns (I 18 shapes) have been modelled by 40×14 mm equivalent rectangular columns sections, disposed after the minor axis. The girders (I 14 shapes disposed after the major axis) have been modelled by 14×40 mm bars disposed after the major axis.

3. Some Results in Modeling Steel Structures

In the specialized Research Stations, devoted to dynamic and earthquakelike investigations, as for instance, the Experimental Institute for Structural Models (ISMES) from Bergamo (Italy) [4], structural models at different scales and types are usually tested, in order to give a better choice for their aseismical design. By means of the existing shaking tables from our Jassy Seismic Station, a set of investigations on various steel structural models were also carried out. We shall briefly refer to the above mentioned model tested on the fifteen ton vibrating table, achieved in view of determination of dynamic characteristics in the elastic and elasto-plastic stage of behaviour (Fig. 2).

The lumped mass in different steps was achieved by means of nine transverse boxes located between the steel frames. The load transmission to the joints of the twin frames was made by inserting a device that enables free rotations both on the longitudinal and on the transversal direction (Fig. 3).

The experimental results concerning the natural frequency and the damping values are given in Table 2. We note that the recorded values in step II correspond to the appearance of plastic zones in the bottom of the first level columns and the values in loading step III to the forming of the mechanism of collapse; in step III, following the alternate plasticization at dynamic repeated cycles, marked plastic zones appeared (so-called „plastic hinges") at both ends of the columns of the first story.

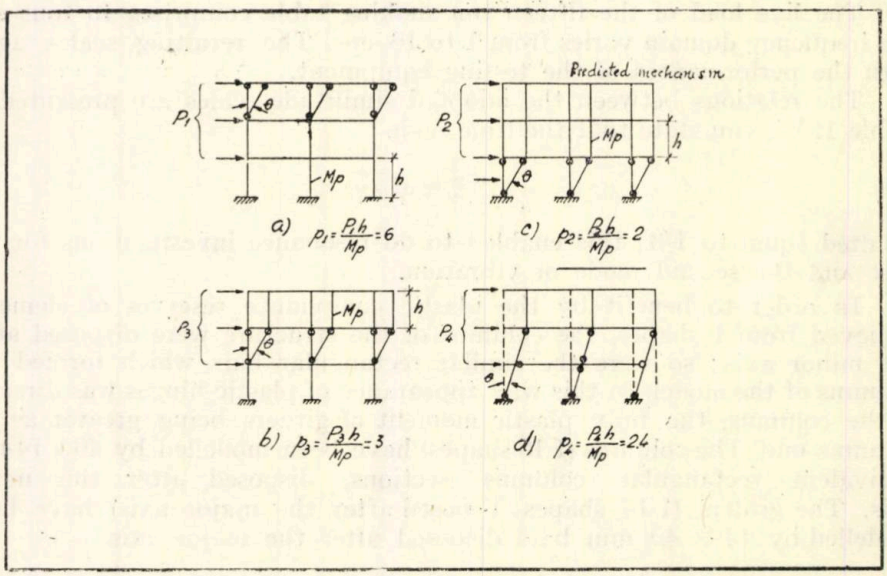


Fig. 4. — Sidesway mechanisms of collapse for the three storied structure.

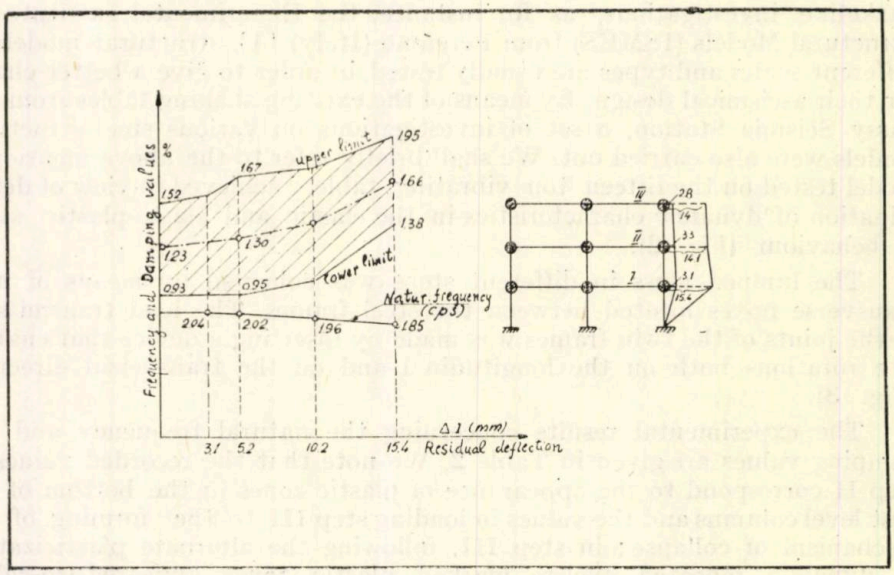


Fig. 5. — Variation of dynamic characteristics in the elasto-plastic range of behaviour.

Table 2

Loading step	Natural frequency cps		Damping %		Residual deflection mm		
					Story		
	Elastic	Elasto-plastic	Elastic	Elasto-plastic	I	II	III
Step I	3.96	—	0.703	—	1.9	2.0	1.9
Step II	2.59	2.52	1.080	1.14	3.1	3.3	2.8
Step III	2.04	1.85	1.230	1.66	15.4	14.1	14.0

In the last stage, natural frequency decreased by 10% about and damping increased by 35%. Before failure occured the horizontal residual set for this structure was roughly 15 mm. The recorded values at each story of the model are also given in Table 2. In the case of the tested structure, the analysis of predicted sidesway mechanism of collapse yields for static equivalent loads a lower bound of the collapse load, according to the situation represented in the Fig. 4*c*, whose dimensionless value is given by:

$$p_2 = \frac{P_2 h}{M_p} = 2. \tag{11}$$

This lower bound was obtained applying the principle of virtual work. In fact collapse took place for an equivalent dynamic load larger by 20% as the value computed with the expression (11), that means for tests carried out in step III. The shape of the actual mechanism of collapse concured with the computed one (Fig. 4*c*). This represents an interesting conclusion permitting to maintain that it is a similarity between plastic computational procedures for static loads and the same procedures in the case of dynamic actions, in certain conditions.

The variation of upper and lower bounds of the structural damping depending on the residual deflection of the first story is shown in Fig. 5; the natural frequency variation in the fundamental mode plotted against the residual deflection is also shown in Fig. 5.

Further investigations concerning the dynamic and earthquake-like response of structural models in elastic and elasto-plastic stages will be carried out, taking into account that similitude requirements must be observed.

Received the 22 XI 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Statics and Strength of Materials

REFERENCES

1. Strat L., Mihai C., Manolovici M., *Investigation Methods of Steel Models Subjected to Dynamic Loads in Elastic and Elasto-Plastic Range.* International Symposium RILEM, Topic II, Bucharest, 1969, pp. 520—540.
2. Serafim Laginha J., *Big-Size Models out of Materials having Similar Characteristics to Those of the Construction.* General Report, Proc. of the International Symposium of RILEM, Topic II, Bucharest, 1969.
3. White N., *Similitude Requirements for Structural Models.* A.S.C.E. Struct. Eng. Conf., Seattle, Washington, May 8—12, 1967.
4. Oberti G., Lauletta E., *Dynamic Tests on Model Structures.* Proc. of Second World Conference on Earthquake Eng., Japan, 1960.

UNELE PARTICULARITĂȚI ALE LEGILOR DE SIMILITUDINE ÎN MODELAREA STRUCTURILOR DIN OȚEL LA ACȚIUNI SEISMICE

(Rezumat)

Se prezintă unele particularități ale similitudinii dinamice în situația în care modelarea structurilor de cadre se face într-un cîmp gravific natural și se folosește același material atît pentru model cît și pentru prototip. Scara dimensiunilor liniare care se adoptă funcție de performanțele instalației de încercare determină în aceste condiții celelalte scări de similitudine. Se prezintă și unele rezultate obținute în modelarea unei structuri metalice cu trei nivele și două deschideri, al cărei studiu privind variația caracteristicilor dinamice în diverse stadii de comportare a fost întreprins la platforma seismică de 15 t capacitate.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Structura din oțel cu trei nivele: *a* — prototipul încercat pe platforma seismică de 140 t, *b* — modelul încercat pe platforma vibrantă de 15 t.
Fig. 2. — Modelul de structură metalică fixat la platforma de 15 t.
Fig. 3. — Sistemul de transmitere a sarcinilor.
Fig. 4. — Mecanismele laterale de cedare pentru structura cu trei nivele.
Fig. 5. — Variația caracteristicilor dinamice în domeniul elasto-plastic de comportare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICA

D.C. 624.014.7

THE STRENGTH OF THE ALUMINIUM ALLOYS COLUMNS IN THE ELASTIC AND ELASTO-PLASTIC RANGE [1])

BY

GH. MĂRMUREANU

Numerous experiments made by ALCOA Research Laboratories Aluminium Company of America [1] have shown that the flexural buckling strength of centrally loaded, relatively straight columns can be calculated closely in the elastic range by means of the Euler formula:

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 E}{\lambda^2}, \tag{1}$$

where: σ_{cr} — column strength, [kgf/cm²], E — the compressive modulus of elasticity, [kgf/cm²], λ — the slenderness ratio.

When the problem of the elasto-plastic buckling of aluminium alloys columns was first studied, it became apparent that the relatively gradual development of plasticity on the stress — strain curve (Fig. 1) gives rise to a column buckling behavior which is basically different from that of mild-steel columns.

In 1947, F. R. Shanley [2] pointed out that the buckling of a column in the elasto-plastic range could begin at the so-called „tangent modulus load", and the initial buckling being followed by a state of stable statical equilibrium. The column will continue to bend with increasing axial load. The upper bound is the reduced modulus load since it is the maximum load a column will sustain if it is temporarily supported up to that load. The ultimate load of a column will lie between these two limits.

In fact, in 1889, Engesser stated his first theory — the original tangent modulus theory. He assumed that the column remained straight up to the moment of failure, and the tangent modulus of elasticity remained constant right across the cross section. He modified Euler's buckling formula (1) by replacing E by E_t:

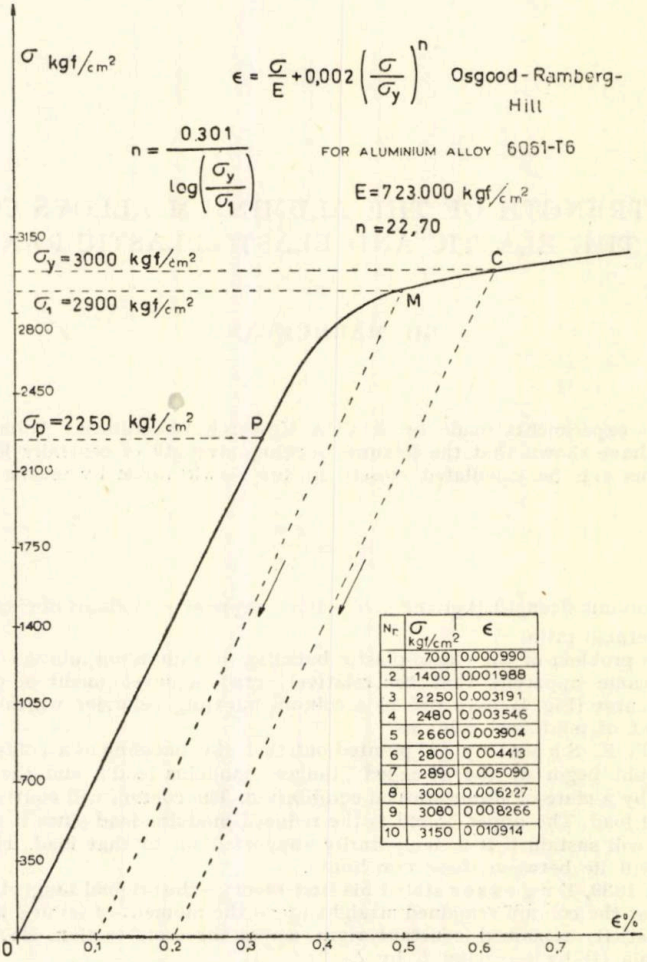
$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 E_t}{\lambda^2}, \tag{2}$$

in which E_t — the tangent modulus of the stress — strain relation ship of the material at the critical stress.

---

[1]) The experimental part of this paper was made at Cornell University, Dept. of Structural Engineering, Ithaca, N.Y., U.S.A.

F.R. Shanley (*op. cit.*) wrote: „Upon reaching the critical tangent modulus load, there is nothing to prevent the column from bending simultaneously with increasing load, in such a manner that the sum of the increments in average compressive stress and bending stress, wich later is compressive over part of the cross section and tensile over the rest, is every-



Nr	σ kgf/cm²	ε
1	700	0.000990
2	1400	0.001988
3	2250	0.003191
4	2480	0.003546
5	2660	0.003904
6	2800	0.004413
7	2890	0.005090
8	3000	0.006227
9	3080	0.008266
10	3150	0.010914

Fig. 1. — The Stress—Strain Curve for Aluminium Alloy 6 061-T6.

where a compressive stress". So far, there is no strain reversal, that is unloading, over any portion of the cross section of the column and then the stress increments are connected with strain increments by means of E_t. This theory represented a completly new concept of column behavior.

For a infinitesimal amount of axial load above the buckling load, Shanley showed that bending would commence with no regression in compressive strain, but that for any

finite amount of axial load there would be strain regression on the convex side at the mid-length of the buckled column. Fig. 2 illustrates the progressive stress distributions in a simple rectangular cross section as the load on the column increases, causes buckling, and continues to increase under increasing deflection until the maximum load is reached.

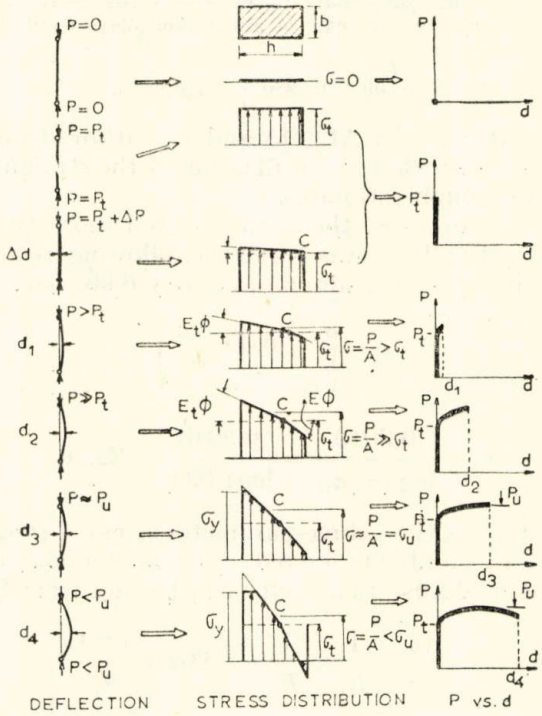


Fig. 2. — Progressive Stress Distribution as Column is Loaded.

For real columns, tested in conventional testing machine loading, N. J. Hoff [3] and the author [4] pointed out that the load at which the stress reverses is less than tangent modulus load. Following Shanley, many investigators refined and expanded these concepts. Among these were Duberg and Wilder [5], Johnston [6], Augusti [7], to mention only a few.

In 1955 Hill and Clark [8], and later, in 1966, Clark and Rolf [9] has been proposed that in the inelastic stress range the tangent modulus formula (2) can be approximated satisfactorily by a straight line of the form:

$$\sigma_{cr} = B - D\lambda, \tag{3}$$

where the coefficients B and D are given by the equations:

$$B = \sigma_y \left[1 + \frac{1}{0.6}\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_1} - 1\right)\sqrt{\frac{1\,000\sigma_y}{E}}\right], \tag{4}$$

(5) $$D = 0.5\, B \sqrt{\frac{B}{E}\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_1} - 1\right)},$$

where: σ_y — the compressive yield strength at 0.2% offset, σ_1 — the compressive stress at 0.1% offset, and E — the compressive modulus of elasticity ($E = 723\,000$ kgf/cm² for aluminium alloy 6 061-T 6). In the case of aluminium alloys 6 061-T6, the equation (3) becomes:

(6) $$\sigma_{cr} = 3\,304.00 - 0.2830\ \lambda, \quad [\text{kgf/cm}^2].$$

The experiments made by ALCOA and by author at Cornell University, U.S.A., have been shown that the utilization of the straight line formula (3) is justified only for rough estimates.

From that point of view, the author tested more than 40 cupons (at compression), and in finally, it was found the following relationship between stress (σ) and strain (ε) for the aluminium alloy 6 061-T6:

(7) $$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + 0.002\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)^n,$$

where

$$n = \frac{0.3010}{\log(\sigma_y/\sigma_1)} = \frac{0.3010}{\log 1.031} = 22{,}70.$$

The equation (7) is the „three-parameter stress — strain curve" developed by R a m b e r g and O s g o o d [10] and modified by Hill [11]. Then, the tangent modulus of elasticity can be find from Eq. (7):

(8) $$\frac{d\varepsilon}{d\sigma} = \frac{1}{E_t} = \frac{1}{E} + 0{,}002\ n\,\frac{\sigma^{n-1}}{\sigma_y^n}$$

and for aluminium alloys 6 061-T6, with $\sigma_y = 3\,000$ kgf/cm², $n = 22.70$, $E = 723\,000$ kgf/cm², we have:

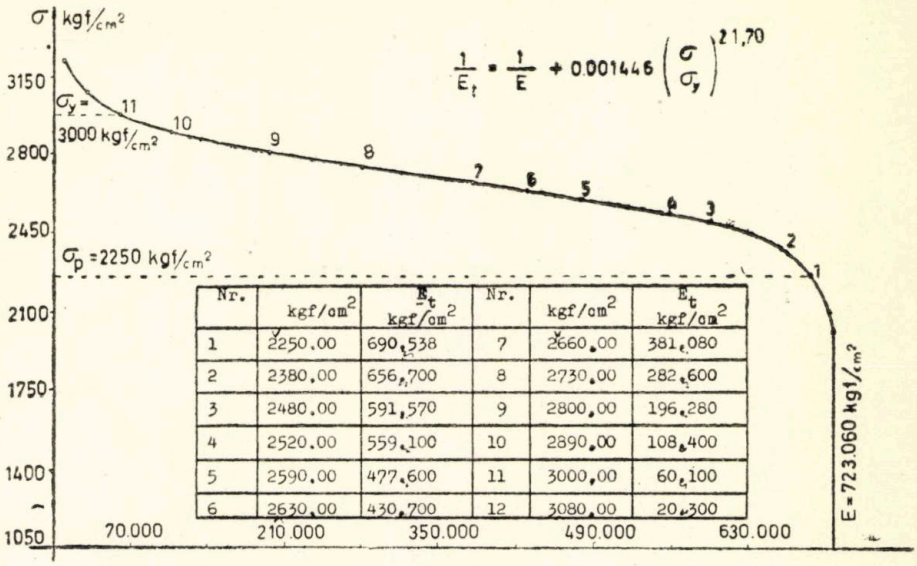
(9) $$\frac{1}{E_t} = \frac{1}{E} + 0{,}001446\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)^{21{,}70}$$

and it is illustrated in Fig. 3.

The critical stresses and the allowable stresses for columns made from aluminium alloys 6 061-T6 are given in Table 1. The factor of safety on ultimate strength is $n_u = 1.95$, and on yielding is $n_y = 1.65$ (for building structures). The factor of safety in the inelastic range for aluminium alloys 6 061-T6 is:

(10) $$n = \frac{1}{138.3}\,(\lambda + 214.10).$$

The column curve and test results are presented in Fig. 4.



Nr.	kgf/cm²	E_t kgf/cm²	Nr.	kgf/cm²	E_t kgf/cm²
1	2250.00	690,538	7	2660,00	381,080
2	2380.00	656,700	8	2730,00	282,600
3	2480.00	591,570	9	2800,00	196,280
4	2520.00	559,100	10	2890,00	108,400
5	2590.00	477,600	11	3000,00	60,100
6	2630,00	430,700	12	3080,00	20,300

Fig. 3. — The Tangent Modulus Curve for Aluminium Alloy 6 061T-6.

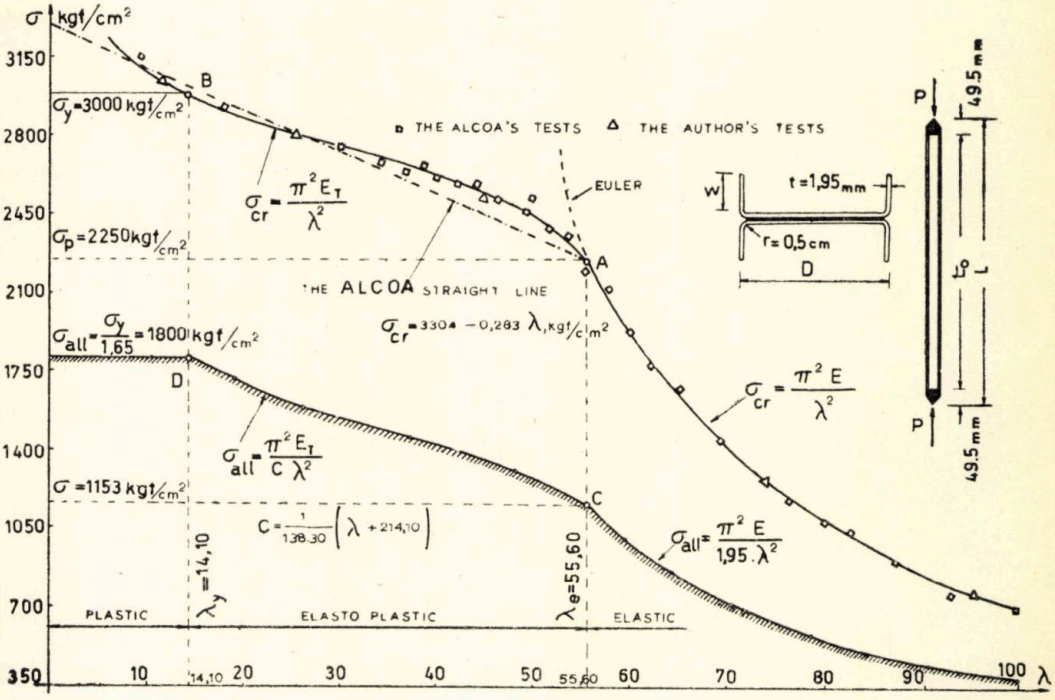


Fig. 4. — The Column Curve and Tests Results for Aluminium Alloy 6 061-T6.

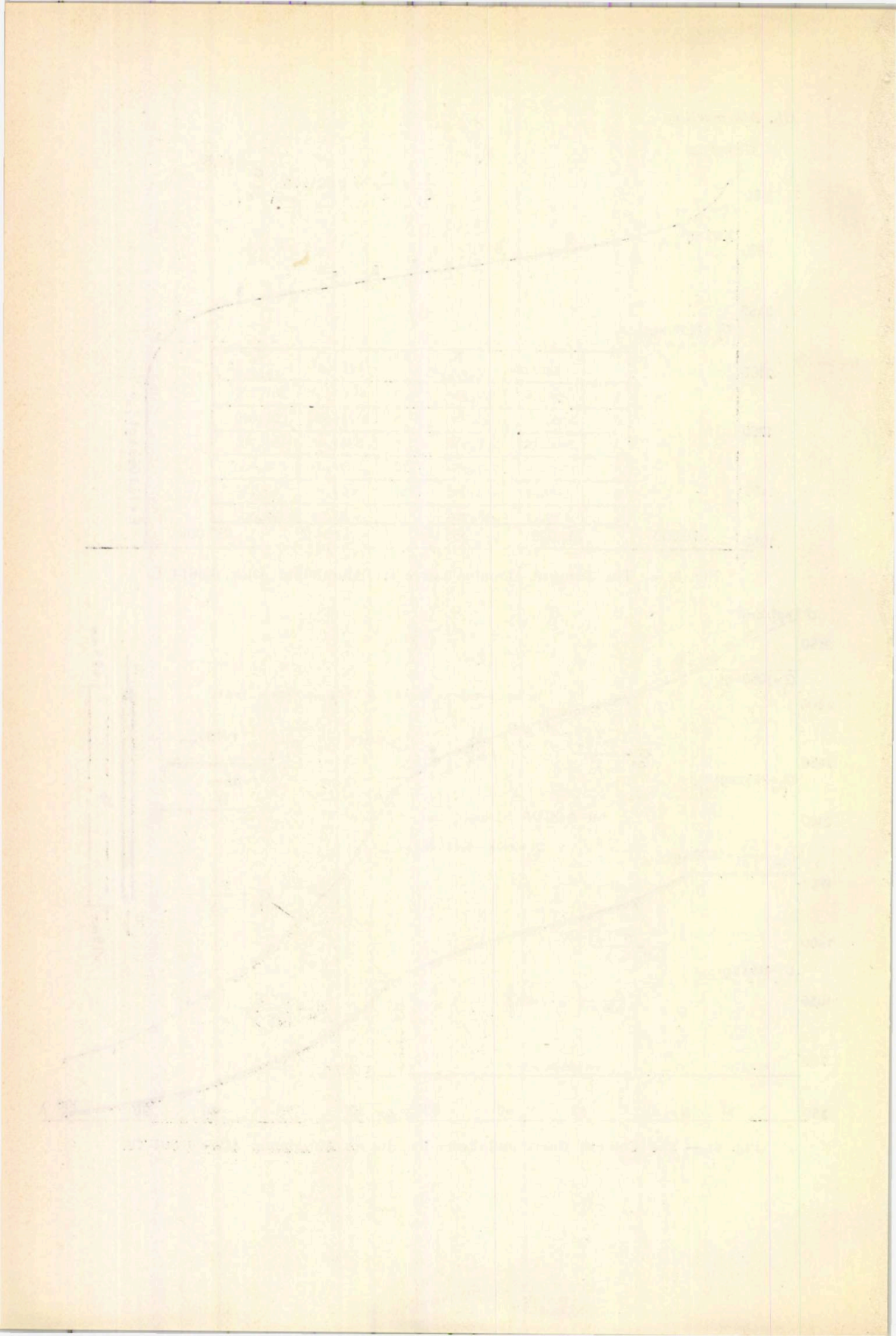


Table 1

The Critical and the Allowable Stresses for Columns Made from Aluminium Alloy 6 061-T6

Nr.	λ	σ_{cr} kgf/cm²	σ_{all} kgf/cm²	Nr.	λ	σ_{cr} kgf/cm²	σ_{all} kgt/cm²
1	99.70	700.00	358.90	9	59.60	1 960.00	1 005.00
2	91.00	840.00	430.70	10	57.60	2 100.00	1 076.00
3	84.30	910.00	466.70	11	55.60	2 250.00	1 153.00
4	78,80	1 120.00	574.30	12	48.40	2 480.00	1 312.00
5	74.30	1 260.00	646.10	13	37.50	2 660.00	1 468.90
6	70.50	1 400.00	717.90	14	26.30	2 800 00	1 600.00
7	67.30	1 540.00	790.00	15	19.20	2 890.00	1 710.00
8	64.50	1 680.00	861.50	16	14.10	3 000.00	1 800.00

Table 2

Column Test Results (Type 6 061-T6 Aluminium Alloy)

Column Number	L_0 cm	L (corrected) cm	Weight gr	Area cm²	λ	$\frac{W}{t}$	σ_{cr} kgf/cm²	P_{rev} kgf	P_t kgf	P_u kgf
C 1	22.93	32.16	222.20	3.51520	25.90	10.59	2 817.00	9 534.30	9 842.00	9 887.80
C 21	16.89	25.94	103.20	2.46090	12.98	11.50	3 000.00	7 134.02	7 382.70	7 406.50
C 38	41.90	51.30	318.20	2.78400	44.88	11.88	2 572.00	6 845.25	7 154.80	7 045.50
C 49	76.20	86.00	514.70	2.89210	74.02	11.88	1 301.00	3 745.80	3 770.50	3 759.90
C 50	101.60	111.44	771.55	2.82520	95.77	11.88	752.00	2 213.45	2 206.50	2 216.20

The author tested only one type of columns (Fig. 4) fabricated from two channels placed back to back to form an I section. The two halves were joined by means of a structural adhesive (Epoxy 907) that was cured at room temperature.

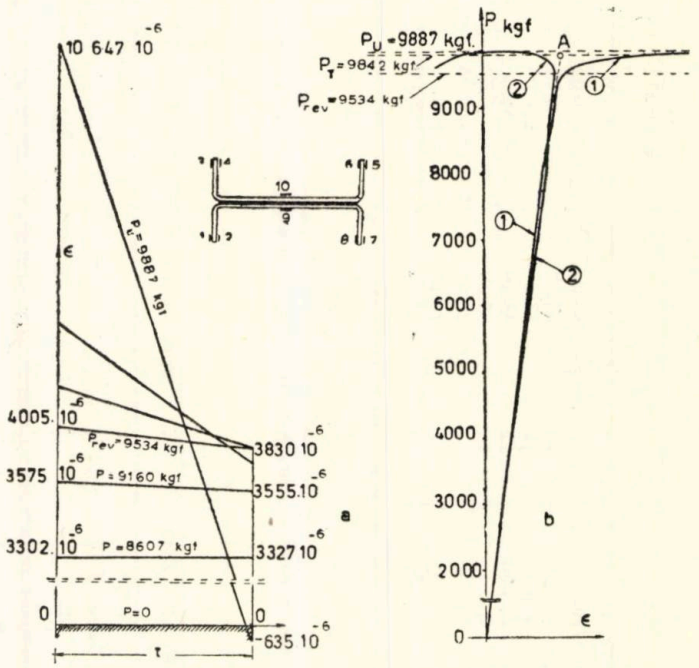


Fig. 5. — Strain Distribution as Determinated in a Column Test (C 1).

The columns were tested in pin-ended condition between knife edges. Strain and dial gages were placed at the midlength and at the quarter points as well. The knife edge fixtures permited careful centering by translation and rotation of the columns ends to balance strains and eliminate deflections at centering loads. Also, it was corrected the length of the columns by means of the O s g o o d method [12]. The column test results are presented in Table 2. The load at which the stress reverses, for example columns C 1, is shown in Fig. 5.

Conclusions

1. The author pointed out that the flexural buckling strength of the aluminium alloy columns can be calculated in the elastic range by means of the Euler formula (1) and in the inelastic range by means of the

tangent modulus formula (2). The agreement with the test results shows that the combination of the Euler curve and the tangent modulus formula furnishes a satisfactory basis for design.

2. The straight line column formula (3) for estimating the strength of axially loaded aluminium alloy columns in the elasto-plastic range is justified only for rough estimates. It does not have any scientific signification and the disagreement between the test results and the values predicted by Eq. (6) is about $\pm$ 4...5%.

3. For real columns tested in the conventional testing machine loading, the load at which the stress reverses is always less than tangent modulus load (Table 2, fig. 5 *b*). If the column were perfect, the two curves (fig. 5 *b*) would coincide and would be represented by the dashed line *OA*. Point *A* represents the upper limit as predicted by the tangent modulus theory.

4. From tests, it was found by author that the ultimate load was usually less than 3.5% higher than reversal load (Table 2).

5. The practical range of use of the aluminium alloy 6 061-T6 columns is when the slenderness ratio lies between 30 and 60.

Received the 15 VI 1970

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Roads and Bridges

REFERENCES

1. Templin R. L., Sturm R. G., Hartman E. C., Holt M., *Column Strength of Various Aluminium Alloys.* Technical Paper No. 1, Aluminium Research Laboratories, ALCOA, U.S.A., 1938.
2. Shanley F.R., *Inelastic Column Theory.* J. of the Aero. Sci., 1947, **14**, p. 261.
3. Hoff N.J., *Inelastic Buckling of Columns.* Proceedings — Symposium on the Theory of Shells to Honor Lloyd Hamilton Donnell, University of Houston, 1968.
4. Mărmureanu Gh., *The Postbuckling Strength of the Compression Members from Aluminium Alloys in the Elastic and Elasto-Plastic Range.* Diss., Polytechnic Institute, Jassy, Romania, 1970, (in Romanian).
5. Duberg J.E., Wilder T.W., *Inelastic Column Behavior.* NACA, TN 2267, 1961.
6. Johnston B.G., *Buckling Behavior above the Tangent Modulus Load.* J. of the Engrg. Mech. Div., ASCE, Dec. 1961.
7. Augusti G., *Buckling and Collapse of Structural Elements in the Inelastic Range.* University of Naples, Inst. of Constr. Science, Publ. No. 1964.
8. Hill H.N., Clark, J.W., *Straight Line Columns Formulas for Aluminium Alloys.* Technical Paper No *12*, ALCOA, U.S.A., 1955.
9. Clark J.W., Rolf R.L., *Buckling of Aluminium Columns, Plates and Beams.* J. of the Struct. Div., ASCE, U.S.A., June 1966.
10. Ramberg W., Osgood, W.R., *Description of Stress-Strain Curve by Three Parameters.* TN 902, NACA, 1943.
11. Hill H.N., *Determination of Stress-Strain Relations from „Offset" Yield Strength Values.* NACA, TN 927, 1944.
12. Osgood W.R., *Corrections for Lengths of Columns Tested between Knife Edges.* J. of Aero. Sci., Oct., 1941.

REZISTENŢA STÎLPILOR DIN ALIAJE DE ALUMINIU ÎN DOMENIUL ELASTIC ŞI ELASTO-PLASTIC

(Rezumat)

Sînt prezentate cercetările întreprinse de autor pe stîlpi din aliaje de aluminiu 6 061-T6 în laboratoarele Universităţii Cornell, Departamentul de structuri, Ithaca, New York, S.U.A., în cursul anului şcolar 1968/1969.

Efortul unitar critic la flambaj al stîlpilor din aliaje de aluminiu în domeniul elastic este dat de formula lui Euler, iar în domeniul elasto-plastic de formula modulului tangent de elasticitate.

De asemenea, este prezentat mecanismul dezvoltării eforturilor unitare după atingerea sarcinii corespunzătoare modulului tangent de elasticitate.

În final sînt prezentate valorile rezistenţelor admisibile de proiectare.

Explicaţia figurilor

Fig. 1. — Curba caracteristică pentru aliajul de aluminiu 6 061-T6.
Fig. 2. — Variaţia eforturilor unitare cu încărcarea stîlpului.
Fig. 3. — Curba modulului tangent de elasticitate pentru aliajul de aluminiu 6 061-T6.
Fig. 4. — Diagrama la flambaj a stîlpului şi date experimentale pentru aliajul de aluminiu 6 061-T6.
Fig. 5. — Distribuţia deformaţiilor unitare în timpul încercării ; *a* — distribuţia deformaţiilor unitare pe secţiune, *b* — deformaţiile unitare de pe feţele opuse.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. D. 624.014.2: 622,043

LE DIMENSIONNEMENT OPTIMUM DES POUTRES MÉTALLIQUES PRÉTENSIONNÉES

PAR

DAN PRECUPANU

1. Introduction. Hypothèse de calcul

Le problème du dimensionnement des poutres métalliques ayant une âme pleine, précontraintes, a préoccupé beaucoup de chercheurs ; pourtant on n'a point encore trouvé une solution adéquate soit parce que dans certains travaux on a totalement négligé certains paramètrès mécaniques ou élastiques [1], ou qu'on ne les a point différenciés entre eux [2], soit qu'on n'a pas abordé le problème que pour des cas particuliers de chargement extérieur sans en donner des explications quant à la manière de procéder en général [3].

En essayant de résoudre ces difficultés nous venons de présenter une méthode de dimensionnement qui envisage de traiter l'ensemble du problème. Cette méthode se rapporte au calcul des poutres métalliques, des poutres sur deux appuis simples, celles à âme pleine, celles précontraintes, les poutres soumises à une flexion simple ayant une section longitudinale constante. En ce qui suit on a supposé que la précontrainte est exécutée en une seule étape à l'aide d'un tirant rectiligne disposé à la côte de la semelle tendue. Le matériel de la poutre et de l'élément de précontrainte est homogène, isotrope et en a un comportement linéaire-élastique, tant sous l'effet de la précontrainte que sous celui déterminé par les charges extérieures. On a aussi introduit l'hypothèse simplificatrice que le tirant de précontrainte est placé devant le centre de surface de la semelle inférieure. Pour établir les relations de calcul nous allons tenir compte tant du critère de résistance que du phénomène de fatigue.

Les calculs ont été effectués selon la méthode des résistances admissibles.

2. Les caractéristiques géométriques de la section

D'habitude, les sections des poutres métalliques précontraintes ont une forme de double T asymétrique. Les formes plus complexes, employées parfois pour résoudre les structures métalliques, peuvent aussi être remplacées d'une manière approximative, par un tel profil en double T asymétrique (fig. 1).

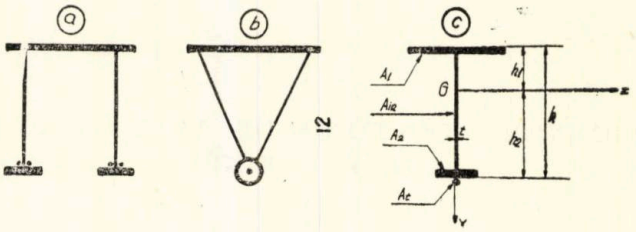


Fig. 1

Comme l'on montre dans les ouvrages [1], [3], toutes les caractéristiques géometriques du profil en double T (fig. 1 *c*) peuvent être exprimées en fonction des trois paramètres suivants:

$$(1)\qquad \begin{cases} \text{a) la sveltesse de l'âme } \lambda = h/t, \\ \text{b) le coefficient de l'âme } m = A_{in}/A, \\ \text{c) l'asymétrie de la section } a = h_2/h_1 = W_1/W_2. \end{cases}$$

Si l'on considère que la hauteur de la poutre est égale à celle de l'âme $h_g = h_{in} = h$, on obtient, en effectuant tous les calculs, les relations suivantes:

$$(2)\qquad \begin{cases} A = A_1 + A_2 + A_{in}, \quad A_{in} = mA, \quad h = \sqrt{\lambda m A}. \\ A_1 = A\left(\dfrac{a}{a+1} - \dfrac{m}{2}\right), \quad A_2 = A\left(\dfrac{1}{a+1} - \dfrac{m}{2}\right), \quad I_z = \dfrac{\lambda m A^2}{6} \cdot \dfrac{6a - m(a+1)^2}{(a+1)^2}, \\ W_{z1} = \sqrt{\lambda m A^3}\,\dfrac{6a - m(a+1)^2}{6(a+1)}, \quad W_{z2} = \sqrt{\lambda m A^3}\,\dfrac{6a - m(a+1)^2}{6a(a+1)}, \\ h_1 = \dfrac{\sqrt{\lambda m A}}{a+1} = \dfrac{h}{a+1}, \quad h_2 = \dfrac{a\sqrt{\lambda m A}}{a+1} = \dfrac{a}{a+1}h. \end{cases}$$

3. Principe de la méthode

Pour préciser l'idée, considérons une poutre sur deux appuis simples, chargée avec des charges transversales situées dans le plan principal central d'inertie (fig. 2).

Le dimensionnement de la poutre sera nommé optimum si, ayant une section transversale minime, les conditions

$$\sigma_1 = -\frac{X + X_1}{A} - \frac{M - (X + X_1)\, h_2}{W_{z1}} = -\sigma_{a1}, \tag{3}$$

$$\sigma_2 = -\frac{X + X_1}{A} + \frac{M - (X + X_1)\, h_2}{W_{z2}} = \sigma_{a2}, \tag{4}$$

$$\sigma_3 = -\frac{X}{A} - \frac{X h_2}{W_{z2}} = -\sigma_{a3}. \tag{5}$$

sont satisfaites.

Les deux premières relations mettent en évidence la condition que sous l'action de l'effort de précontrainte X et du moment fléchissant produit par les charges extérieures P_i, les tensions maxima dans la section la plus sollicitée doivent être égales aux résistances admissibles σ_{a1} et respectivement σ_{a2}. La troisième relation met en évidence la condition supplémentaire que, pendant la précontrainte dans les fibres les plus sollicitées de la poutre, la résistance admissible ne doit être point dépassée. On a notté avec X_1 l'effort supplémentaire qui survient dans le tirant à cause des charges extérieures.

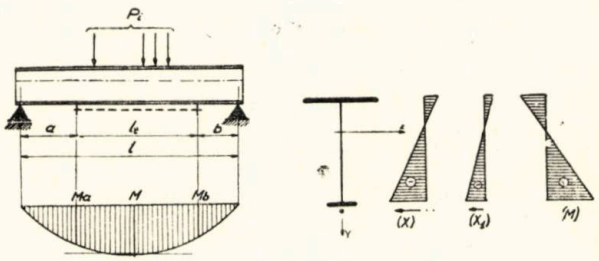


Fig. 2

L'expression de la condition de résistance de la poutre, ci-dessus citée, doit être complétée par les relations :

$$\sigma_{\max,a} = \frac{M_a}{W_{z2}} \leqslant \sigma_{a,a}, \tag{6}$$

$$\sigma_{\max,b} = \frac{M_b}{W_{z2}} \leqslant \sigma_{a,b}, \tag{7}$$

$$\sigma_t = \frac{X + X_1}{A_t} \leqslant \sigma_{a,t}. \tag{8}$$

La différentiation des valeurs des résistances admissibles au long de la semelle inférieure ($\sigma_{a,a} \neq \sigma_{a,b} \neq \sigma_{a2}$) est conditionnée par l'influence du phénomène de fatigue du matériel. Au cas des charges statiques, $\sigma_{aa} = \sigma_{ab} = \sigma_{a2}$. Les deux premières relations, (6) et (7), précisent la position et la longueur du tirant de précontrainte pendant que la troisième (8) précise sa condition de résistance.

Si l'on substitue

$$X + X_1 = Z \tag{9}$$

les relations (3) et (4) deviennent :

$$\frac{Z}{A} + \frac{M - Zh_2}{W_{z1}} = \sigma_{a1}, \tag{3'}$$

$$-\frac{Z}{A} + \frac{M - Zh_2}{W_{z2}} = \sigma_{a2}. \tag{4'}$$

Si, maintenant, dans ce système d'équations on élimine l'inconnue Z, on arrive à l'expression du moment fléchissant maximum

$$M = \frac{W_{z1} W_{z2} (\sigma_{a1} + \sigma_{a2}) + Ah_2(\sigma_{a1} W_{z1} - \sigma_{a2} W_{z2})}{W_{z1} + W_{z2}}. \tag{10}$$

En tenant compte des expressions (2) on peut restreindre la relation (10) à :

$$M = \sigma_{a2} \sqrt{\lambda A^3}\, C, \tag{11}$$

où C est un coefficient variable qui caractérise la section et qui a l'expression :

$$C = \sqrt{m}\, \frac{6ar_{12} - m(a+1)(r_{12}+1)}{6(a+1)}, \tag{12}$$

où

$$r_{12} = \frac{\sigma_{a1}}{\sigma_{a2}}. \tag{13}$$

À l'aide de la relation (11) on peut exprimer la valeur de l'aire de la section transversale

$$A = \sqrt[3]{\frac{M^2}{\sigma_{a2}^2 \lambda C^2}}. \tag{14}$$

Pour un cas particulier, concret, de dimensionnement, le moment fléchissant M et la résistance admissible σ_{a2} sont constantes et connues, le coefficient de sveltesse de l'âme λ est fixé dès le début pendant l'élaboration du projet, donc la quantité C est la seule capable à conduire à une aire minime. Pour celà elle doit avoir une valeur maxima. Pour une certaine asymétrie a_0 la valeur maxima de C s'obtient de

(15) $$\frac{dC}{dm} = 0,$$

qui conduit à

$$\frac{6a_0r_{12}}{2\sqrt{m}} - \frac{3}{2}\sqrt{m}\,(a_0+1)(r_{12}+1) = 0,$$

d'où il en résulte

(16) $$m = \frac{2\,a_0\,r_{12}}{(a_0+1)(r_{12}+1)},$$

qu'on introduit dans (12) en obtenant:

(17) $$C_{\max} = C_0 = \sqrt{\frac{8\,(a_0r_{12})^3}{9\,(a_0+1)(r_{12}+1)}}.$$

La relation nécessaire au dimensionnement devient:

(18) $$A_{\text{nec}} = \sqrt[3]{\frac{M^2}{\sigma_{a2}^2\lambda C_0^2}} = \frac{a_0+1}{a_0r_{12}}\sqrt[3]{\frac{9M^2(r_{12}+1)}{8\lambda\sigma_{a2}^2}}.$$

Toutes les autres caractéristiques de la section résultent des relations (2) où les valeurs m et A ont les expressions (16) et respectivement (18):

(19) $$A_{in} = \frac{2}{r_{12}+1}\sqrt[3]{\frac{9M^2(r_{12}+1)}{8\lambda\sigma_{a2}^2}},$$

(20) $$A_1 = \frac{a_0}{(a_0+1)(r_{12}+1)}A = \frac{1}{r_{12}(r_{12}+1)}\sqrt[3]{\frac{9M^2(r_{12}+1)}{8\lambda\sigma_{a2}^2}},$$

(21) $$A_2 = \frac{1+r_{12}-a_0r_{12}}{(a_0+1)(r_{12}+1)}A = \frac{1+r_{12}(1-a_0)}{a_0r_{12}(r_{12}+1)}\sqrt[3]{\frac{9M^2(r_{12}+1)}{8\lambda\sigma_{a2}^2}},$$

(22) $$W_{z1} = \frac{M}{\sigma_{a2}}Ka_0, \qquad (23)\quad W_{z2} = \frac{M}{\sigma_{a2}}K,$$

où

(24) $$K = \frac{3+r_{12}(2-a_0)}{2a_0r_{12}(r_{12}+1)},$$

Ayant établi les caractéristiques de la section, on peut determiner:
a) l'effort de précontrainte X, en employant la relation (5):

(25) $$X = \frac{\sigma_{a3}(3+2r_{12}-r_{12}a_0)}{(a_0+1)(3+2r_{12})}A;$$

b) l'effort total du tirant Z, en utilisant la relation (4'):

(26) $$Z = \frac{\sigma_{a2}(a_0 r_{12} - 1)}{a_0 + 1} A ;$$

e) l'effort du tirant X_1, produit seulement par les charges extérieures en employant la relation (9) :

(27) $$X_1 = Z - X = \frac{\sigma_{a2}(a_0 r_{12} - 1)(3 + 2r_{12}) - \sigma_{a3}(3 + 2r_{12} - r_{12}a_0)}{(a_0 + 1)(3 + 2r_{12})} A.$$

Le dimensionnement du tirant peut être effectué en partant de la condition (8) et en employant la relation (26),

(28) $$A_{t,\text{nec}} = \frac{X + X_1}{\sigma_{at}} = \frac{\sigma_{a2}(a_0 r_{12} - 1)}{\sigma_{at}(a_0 + 1)} A ;$$

sa position, au long de la poutre, résulte des conditions (6) et (7) où les modules de résistance W_{z1} et W_{z2} ont les valeurs connues à l'aide des relations (22) et (23) respectivement.

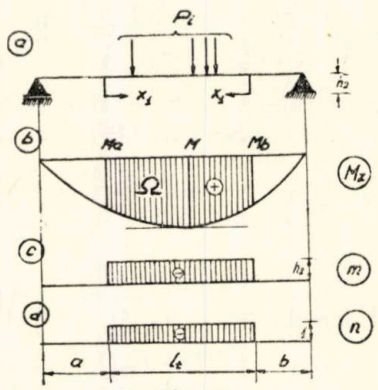


Fig. 3

Mais la tension X_1 du tirant dépend du schéma statique de la poutre, de la nature, de la position et de la grandeur des chargements extérieurs P_i. Elle peut être déterminée en résolvant le système une fois hyperstatique (fig. 2), par l'une des méthodes de la statique des constructions. En employant la méthode des efforts sur le système statiquement déterminé de la fig. 3 *a*, on obtient :

(29) $$\delta_{11} X_1 + \Delta_{1p} = \Delta_t,$$

où

(30) $$\delta_{11} = \int_0^{l_t} \frac{\overline{m}_1^2}{EI_z} \, dx + \int_0^{l_t} \frac{\overline{n}_1^2}{EA} \, dx = \frac{h_2^2}{EI_z} l_t + \frac{1}{EA} l_t,$$

$$\Delta_{1p} = -\int_0^{l_t} \frac{\overline{m}_1 M_p}{EI_z}\,dx = -\frac{h_2}{EI_z}\,\Omega, \tag{31}$$

Ω étant la surface du diagramme du moment fléchissant produit par les charges extérieures sur la région de la poutre rapportée au tirants (fig. 3 *b*) et

$$\Delta_t = -\frac{X_1 l_t}{E_t A_t}. \tag{32}$$

L'expression de l'effort X_1 de l'équation (29), en tenant compte aussi des relations (30) ... (32), devient :

$$X_1 = \left(\frac{h_2}{EI_z}\,\Omega\right) \Big/ \left(\frac{h_2^2}{EI_z}\,l_t + \frac{1}{EA}\,l_t + \frac{1}{E_t A_t}\,l_t\right). \tag{33}$$

Si dans cette relation, les caractéristiques géometriques de la section (h_2, I_z, A_t), sont exprimées par les relations (2), (16), (18), (28) et si l'on effectue les calculs nécessaires, on arrive à l'expression

$$X_1 = \frac{2Da_0 r_{12}(r_{12}+1)(a_0 r_{12}-1)}{(a_0+1)[(a_0 r_{12}-1)(3+2r_{12}) + \psi(3+2r_{12}-a_0 r_{12})]}\,\sigma_{a2} A, \tag{34}$$

où

$$D = \frac{\Omega}{Ml_t} \tag{35}$$

est un coefficient qui dépend de la nature de la charge extérieure et

$$\psi = \frac{E\sigma_{at}}{E_t \sigma_{a2}} \tag{36}$$

exprime le rapport entre les caractéristiques mécaniques du matériel de la poutre et celles du tirant de précontrainte. Pour la cas des matériaux employées en Roumanie, ses valeurs sont comprises entre 2 et 10.

Compte tenu des considérations ci-dessus on observe que la valeur X_1 de la tension du tirant peut être déterminée à l'aide de la relation (27) où le seul paramètre arbitraire est l'asymétrie a_0. D'autre part, la tension X_1 dépend du chargement extérieur et peut être précisée par la relation (34). Il est évident qu'en confrontant les deux expressions on obtiendra l'asymétrie a_0. Donc

$$\frac{\sigma_{a2}(a_0 r_{12}-1)(3+2r_{12}) - \sigma_{a3}(3+2r_{12}-r_{12}a_0)}{(a_0+1)(3+2r_{12})}\,A =$$

$$= \frac{2Da_0 r_{12}(r_{12}+1)(a_0 r_{12}-1)\sigma_{a2}}{(a_0+1)[(a_0 r_{12}-1)(3+2r_{12}) + \psi(3+2r_{12}-a_0 r_{12})]}\,A,$$

d'où, tous les calculs effectués, on obtient l'équation fondamentale du dimensionnement optimum :

$$2Da_0 r_{12}(r_{12}+1)C_1-(C_1+\psi C_2)(C_1-r_{32}C_2)=0, \tag{37}$$

où

$$r_{32}=\frac{\sigma_{a3}}{\sigma_{a2}}, \tag{38}$$

$$C_1=(a_0 r_{12}-1)(3+2r_{12}), \tag{39}$$

$$C_2=3+2r_{12}-a_0 r_{12}; \tag{40}$$

les quantités r_{12}, D et ψ sont définies par les relations (13), (35) et respectivement (36). En résolvant l'équation algébrique on obtient la valeur de l'asymétrie a_0 qui introduite ensuite dans les relations (18) ... (28) résoud le problème du dimensionnement de la poutre précontrainte. Des deux solutions de l'équation, on choisit celle qui satisfait la condition

$$a_0<\frac{3+2r_{12}}{r_{12}}.$$

Le coefficient D est déterminé en fonction de la nature des charges exterieures. Nous en donnerons quelques exemples dans le cas $\sigma_{aa}=\sigma_{ab}$.

a) *Deux moments concentrés, M, égaux* (fig. 4) :

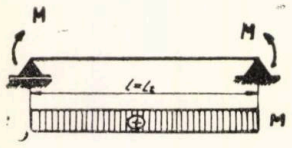


Fig. 4

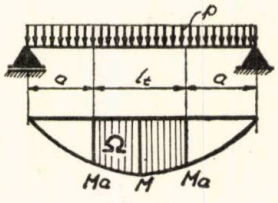


Fig. 5

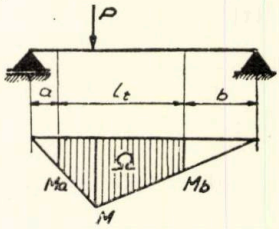


Fig. 6

$$D=\frac{\Omega}{Ml_t}=\frac{Ml}{Ml}=1. \tag{41}$$

b) *Charge uniforme p* (fig. 5) :

$$\Omega=M_a l_t+\frac{2}{3}l_t(M-M_a)=\frac{Ml_t}{3}\left(2+\frac{M_a}{M}\right).$$

Le rapport M_a/M, en tenant compte des relations (6) et (23), peut être exprimé sous la forme :

$$\frac{M_a}{M}=\frac{\sigma_{aa}}{\sigma_{a2}}K.$$

En tenant compte de la relation (35), le coefficient D devient

$$D=\frac{1}{3}\left(2+\frac{\sigma_{aa}}{\sigma_{a2}}K\right). \tag{42}$$

c) *Charge concentrée P* (fig. 6) :

$$\Omega = M_a l_t + \frac{1}{2} l_t(M - M_a) = \frac{M l_t}{2}\left(1 + \frac{M_a}{M}\right).$$

En effectuant les transformations tout comme ci-dessus, on obtient

$$D = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sigma_{aa}}{\sigma_{a2}} K\right). \tag{43}$$

4. Modèle pratique de calcul

a) On connait, dès le début, les valeurs des résistances admissibles σ_{a1}, σ_{a2}, σ_{a3}, σ_{aa}, σ_{ab}, les caractérististiques élastiques E, E_t, ainsi que le chargement extérieur de la poutre.

b) On calcule les paramètres r_{12}, r_{32}, ψ avec les relations (13), (38), (36) et le moment fléchissant maximum M, en fonction des charges extéri eures.

c) On établit l'expression du coefficient K à l'aide la relation (24) et ensuite on exprime le coefficient D en utilisant la relation (35) (v. les exemples ci-dessus) et on calcule aussi les facteurs C_1 et C_2 conformément aux relations (39) et (40).

d) On résoud l'équation (37) et l'on obtient la valeur de l'asymétrie a_0.

e) On passe au dimensionnement de la poutre en employant les relations (18) ... (23) où l'on connait toutes les valeurs. La section du tirant de précontrainte est établie à l'aide de la relation (28) et sa position au long de la poutre, à l'aide de (6) et (7).

5. Conclusions

La méthode présentée résoud le problème du calcul des dimensions des poutres métalliques à l'âme pleine, précontraintes, sous une forme générale, pouvant être appliqué pour toute sorte de charges extérieures. La prise en considération des critères de résistance, de stabilité et de fatigue confère à cette méthode un fondement bien plus étendu, avec un large domaine d'application. Les relations de calcul en sont simples, rendant possible un calcul analytique exacte pour tout problème pratique.

L'emploi de cette méthode pour diverses hypothèses de chargement extérieur, accompagné par certains énoncés tabulaires pour le calcul rapide des projets, fera l'objet d'un travail futur.

Reçue le 28 X 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Statique et de Résistance des Matériaux

BIBLIOGRAPHIE

1. Вахуркин В. М., *Предварительное напряжение и оптимальная форма изгибаемых элементов.* Проектстальконструкция, Материалы по стальным конструкциям, 1958, *3.*
2. Вахуркин В. М., *К выбору формы стальной балки предварительным напряжением.* Строительная механика и расчет сооружений, 1959, *2.*
3. Василов А. А., *Оптимальные параметры стальных балок с однократным предварительным напряжением* . Строительная механика и расчет сооружений , 1961, *1.*
4. Juncan N., *Considerații privind alegerea secțiunii optime a grinzilor metalice cu inimă plină, pretensionate.* Bul. șt. Inst. polit. Cluj, 1967, *10.*
5. Tochacek M., *Plonstenný ocelový nosnik predpjatý primym tahlem.* Stavebni ustav CVUT v Praze.

DIMENSIONAREA OPTIMĂ A GRINZILOR METALICE PRETENSIONATE

(Rezumat)

În această lucrare se analizează problema dimensionării unei grinzi metalice, simplu rezemate, avînd secțiunea dublu T constantă în lung, pretensionată într-o singură etapă cu ajutorul unui tirant rectiliniu dispus la talpa inferioară. Formularea condițiilor de rezistență a grinzii atît în faza inițială, de pretensionare, cît și în cea finală, de exploatare, conduce la o legătură directă între momentul încovoietor maxim M și aria secțiunii transversale A, prin intermediul unui coeficient C care depinde de caracteristicile secțiunii transversale. Din condiția ca grinda să poată prelua momentul încovoietor maxim cu o secțiune minimă, se ajunge la o ecuație algebrică de gradul II din care rezultă parametrii optimi ai secțiunii transversale necesare. Procedura de calcul este generală, indiferent de natura sarcinilor exterioare. Calculele sînt valabile în domeniul elastic de comportare a materialului și sînt conduse după metoda rezistențelor admisibile.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. Z. 691.324; 54-92

ESSAIS SUR LA STRUCTURE DE LA PIERRE DE CIMENT À ADDITION DE POLYMÈRES

PAR

ARIADNA BOGHIAN, ANATOLIE MIHUL et MODESTA VOICU

1. Les plastiques, qui ont une utilisation de plus en plus large dans le secteur des constructions, peuvent être employés dans une manière avantageuse pour l'amélioration de quelques caractéristiques mécaniques du béton. Parmi ces plastiques, l'acétat de polyvinyle introduit dans le béton et dans le mortier à ciment améliore leurs propriétés elastico-plastiques, leurs résistances mécaniques, assurant l'obtention de plus grandes résistances à l'extension, à la flexion, au choc et faisant augmenter l'adhésion de ceux-ci au béton vieux ou aux autres matériaux. En même temps, l'acétat de polyvinyle ajouté pendant la préparation du béton contribue à l'amélioration de l'ouvrabilité et à la réduction de la ségrégation du béton. Toutes ces propriétés en résultent du fait que l'acétat de polyvinyle modifie les propriétés liantes du ciment et participe activement à la formation de la structure du béton.

En analysant d'une part les propriétés du polymère et d'autre part les propriétés de la pierre de ciment, on peut mettre en évidence la contribution de l'acétat de polyvinyle en ce qui concerne la structure.

2. C'est bien connu que l'acétat de polyvinyle est une résine synthétique, thermoplastique, dont les macromolécules ont une structure linéaire. La structure filiforme des molécules influence le comportement du polymère sous l'action de la température et sous les actions mécaniques. Comme matériel thermoplastique, la résine présente l'avantage d'être très flexible, en rendant la possibilité de se former des pellicules qui couvrent les pores, les défections, les aspérités, les fissures du matériel sur lequel elle s'applique.

L'acétat de polyvinyle s'utilise à la préparation du béton sous forme de solutions colloïdales avec 50% de l'eau ; elles constituent des sols liofils, en offrant une plus avantageuse répartition de l'eau et de l'air dans le béton frais et même dans le béton durci.

Le ciment, par le mélange avec l'eau, présente des réactions de hydratation — hydrolyse, en passant dans des solutions qui, compte tenu de la concentration et de la sursaturation, perdent une partie de l'eau, se transformant dans une masse gélique cristalline ayant un système ramifié de pores

et de cannaux qui contiennent de l'eau et de l'air et qui jouent un grand rôle dans la structure du béton.

Les concrétions cristallines se présentent sous forme de fibres, d' aiguilles et de chaînes, qui constituent des feutrages dans la masse des particles géliques, noyées à leur tour dans une pellicule d'eau de diffusion qui est adsorbée à la surface des néoformations de la pierre de ciment. La puissance de ces couches ou pellicules d'eau est variable, en se réduisant jusqu'à celle d'une couche monomoléculaire, en augmentant le degré d'interaction des particles solides dû aux forces capillaires, moléculaires et à la tension superficielle.

Les efforts pris par le système gélique cristallin se distribuent parmi ses éléments au moyen des contacts capillaires, de la tension superficielle et les forces d'adhérence et des membranes d'eau de diffusion situées entre les particles jointes. Les efforts seront transmis et en même temps pris dans des conditions optimales dans le cadre d'un système gélique-cristallin, ordonné, avec une distribution uniforme des contacts capillaires.

La dispersion, l'homogénéisation et l'ordre de la phase gélique-cristalline de la pierre de ciment peuvent être réalisées en créant des conditions optimales de hydratation qui permettent de réduire la cinétique de hydratation et de prolonger les conditions de hydratation à la longue.

C'est l'air qui joue un rôle important pour l'ouvrabilité et pour la composition de la structure du béton. Dans l'état de hydratation par exemple, l'air joue un rôle d'homogénéisation ; il empêche le déplacement des ions produits par l'hydratation et donne la possibilité de se former des cristals de grandes dimensions. Le nombre des centres de cristallisation croît, en se formant à la limite de séparation entre la phase liquide et les inclusions d'air. Pour le béton soumis aux charges, les inclusions d'air permettent le déplacement libre de l'eau des membranes géliques, en modifiant l'état de tension des contacts capillaires. Si dans la structure de la pierre de ciment n'existaient pas d'inclusions d'air, la pierre de ciment se comportera comme un corps élastique, ayant une plasticité réduite.

Par l'introduction d'un polymère dispersé, tel que le polyacétat de vinyle, dans le mortier ou dans le béton frais, ces derniers participent à la formation de la structure, en l'influençant dans diverses manières à savoir : a) entraînant l'air, b) modifiant le caractère des pores, c) faisant adhérer les agrégats et les produits hydratés à la surface des granules de ciment, d) permettant de se former des pellicules par l'adhérence des globules du polymère, e) modifiant la viscosité, f) facilitant l'absorbtion de la chaleur exothermique des réactions de hydratation, etc., g)réduisant la cynétique de hydratation, etc.

Tous ces phénomènes conduisent finalement à la modification des conditions de hydratation, en améliorant ainsi la structure du béton, respectivement sa résistance. En fonction de la nature du polymère utilisé, les phénomènes signalés se manifestent d'une manière ou d'autre.

C'est ainsi qu'en introduisant l'acétat de polyvinyle à la préparation du béton, on observe premièrement une amélioration de l'ouvrabilité due à l'entraînement de l'air et au caractère plastique du polymère, phénomènes qui ont pour effet le déplacement plus facile des composants du béton, les uns vers les autres.

Par l'adhérence des globules de polymère à la surface des granules de ciment, la période d'induction du ciment croît, en faisant augmenter la durée de la prise.

À cause de son caractère thermoplastique, le polymère absorbe la chaleur exothermique dégagée par les réactions de hydratation, en les uniformisant et en éliminant les tensions internes. L'absorbtion de la chaleur exothermique et la disposition des globules du polymère à la surface des granules de ciment permettent que certaines réactions endothermiques de saponification déterminent une réduction de la cynétique de hydratation, phénomène qui assure une structure plus homogène des hydrats et une distribution plus avantageuse des contacts capillaires.

La chaleur dégagée pendant la première période de hydratation du ciment permet d'obtenir des hydrosilicates de calcium, fibreux, dont le feutrage confère au béton une résistance supérieure. L'absorbtion de la chaleur par les globules du polymère conduit à sa plastification et à sa dispersion dans la masse du béton autant qu'à la formation des pellicules qui colmatent les pores, les capillaires, en les imperméabilisant et donc, en empêchant l'évaporation de l'eau.

Les pellicules de polymère, adhérentes, se superposent sur les celles géliques de ciment, en y englobant une réserve d'eau qui ultérieurement est utilisée par le ciment afin que l'hydratation continue ; le polymère, tout en cédant de l'eau durcie, acquit ainsi une résistance mécanique qu'il transmet au béton, ce qu'explique l'augmentation de la résistance à l'extension du béton à addition de polymère. En même temps, par l'épaississement des membranes géliques on observe de même une augmentation de la contraction du béton préparé avec acétat de polyvinyle.

La présence des bulles d'air entraînées durant la préparation et résultées des réactions de saponification, visibles à l'oeil nu dans les sections, a pour effet la rupture de la capillarité, l'uniformisation des centres de cristallisation, mais en même temps une réduction de la compacité de la pierre de ciment, ce qui se traduit par une réduction de la résistance à la compression.

Comme suite de l'existence des cavités créées par les inclusions d'air, l'eau peut s'éliminer, à la longue, des zones de liaison, lorsque le système est soumis aux efforts de compression ; à cause de la présence du polymère simultanément à l'élimination de l'eau, il se produit un glissement des cristals, déplacement qui peut conduire à l'apparition des microfissures. Tout cela augmente également le caractère plastique de la déformation du système.

On présente ci-dessous, en images, les modifications structurellee produites par l'influence exercée par l'acétat de polyvinyle sur la piere ds

ciment, examinées au microscope électronique sur des épreuves récoltées: a) de la dispersion de l'acétat de polyvinyle, b) du ciment sans acétat, c) du ciment avec dispersion de l'acétat à différentes proportions.

Les conclusions établies ci-dessus on été déduites basés sur les résultats des essais des mortiers et des bétons, aussi bien que de l'étude de la cinétique de formation de la pierre de ciment sans ou avec addition de polymères, par la microscopie électronique.

On a employé du ciment RIM-200.

La méthodique de confectionnement des préparats afin d'être analysés au microscope électronique a été celle des suspensions pour toutes les catégories d'épreuves.

Les épreuves de ciment sans addition d'acétat de polyvinyle et celles de ciment avec addition d'acétat de polyvinyle ont été essayées à divers âges.

La proportion de polymère introduite dans le ciment a été de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% et 30%.

Sur les images obtenues par la microscopie électronique (fig. 1) on peut constater la dispersion de l'acétat de polyvinyle E-50. On observe la dispersion des globules de polymère, l'augmentation des globules (la puissance de résolution du microscope — × 5000) ; elles apparaissent parfois séparées, parfois liées en groupes de deux ou trois[1]).

En examinant les produits de hydratation du ciment à l'âge de 48 heures (deux jours), on observe l'apparition des formations de hydro- et sulfo-aluminats de calcium en forme de plaques hexagonales et de plaques rombiques ou rectangulaires (fig. 2 ... 5). Dans les trois dernières figures il apparaît la tendance des cristals de hydroaluminat de s'unir et donc de former des cristals de grandes dimensions. On observe aussi dans les fig. 2, 6 et 7 une grande quantité de particles sphériques qui représentent l'hydroxyde de calcium qui se sépare des dispersions sursaturées de la phase liquide du ciment. Dans la fig. 7 on observe la tendance des cristals de hydroxyde de calcium de s'unir, passant en formations de plus en plus compactes, d'une forme structurelle plus avancée. Si l'on examine les fig. 6 et 7 il en résulte d'une façon evidente la présence du gel silicique qui apparaît sous forme d'une multitude de particles de petites dimensions et qui complète les espaces des formations cristallines de grandes dimensions.

En introduisant le polymère, on observe tout d'abord une tendance de ses globules, qui sont dispersées dans la phase liquide, d'adhérer à la surface des produits hydratés du ciment (fig. 8, 9) et une formation incipiente de pellicules (fig. 10...12). En même temps, dans les fig. 8 et 9 on observe l'apparition des formations fibreuses. Par suite de l'adhérence des globules de polymère à la surface des particles de ciment et aux produits de hydratation (fig. 13) la diffusion des particles hydratées de la masse du ciment est dérangée ; pour cette raison il se forme une surface à traces irrégulières

[1]) Les essais ont été effectués dans le laboratoire de l'Institut de Médicine de Jassy avec le concurs bienveillant du docteur M. Alexandrescu.

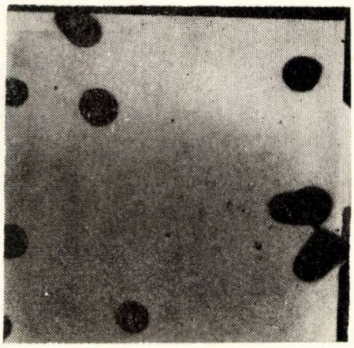


Fig. 1

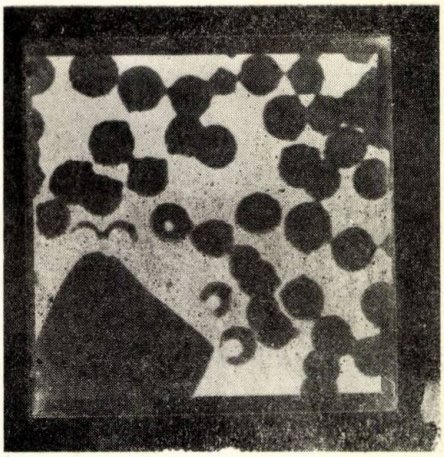


Fig. 2

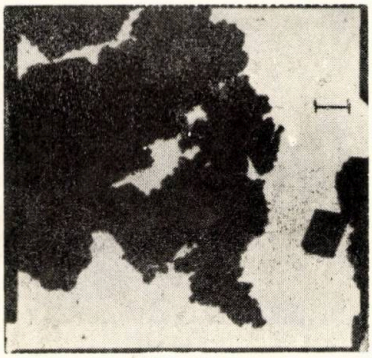


Fig. 3

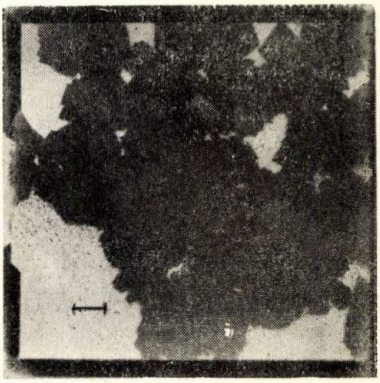


Fig. 4

Fig. 5

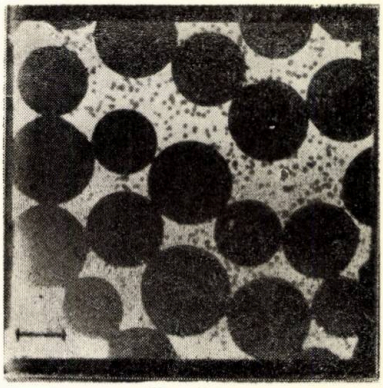


Fig. 6

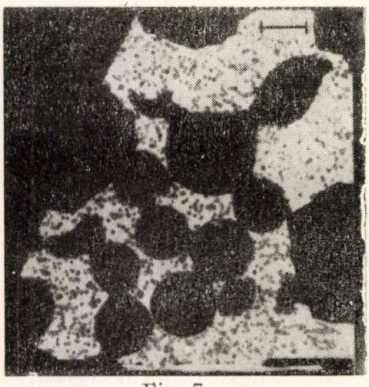


Fig. 7

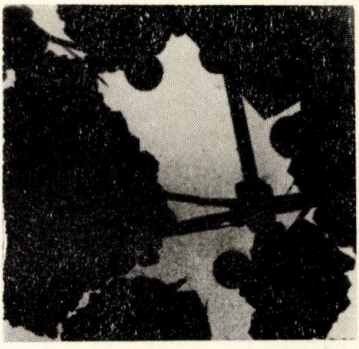


Fig. 8

Flg. 9

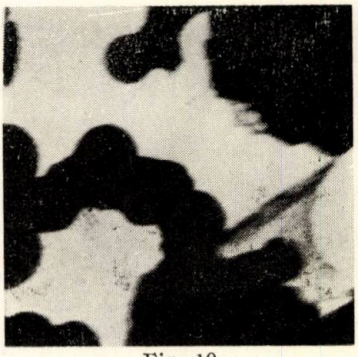


Fig. 10

Fig. 11

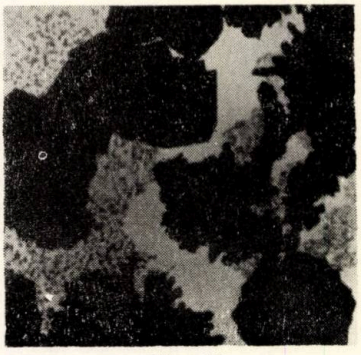


Fig. 12

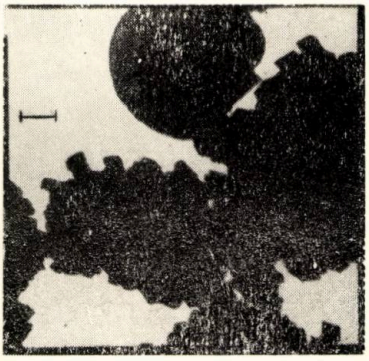


Fig. 13

Fig. 14

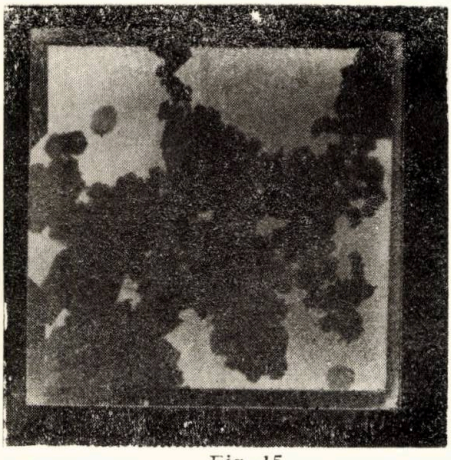


Fig. 15

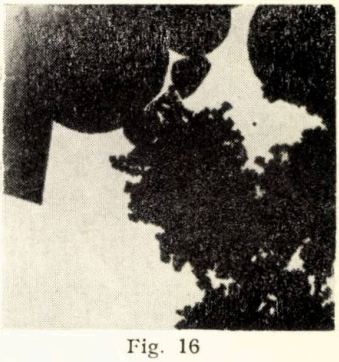


Fig. 16

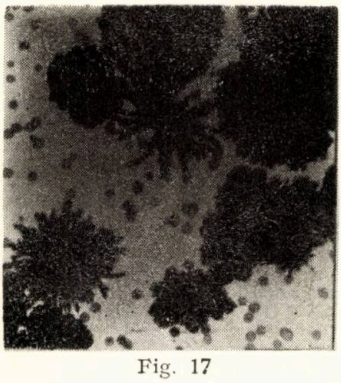


Fig. 17

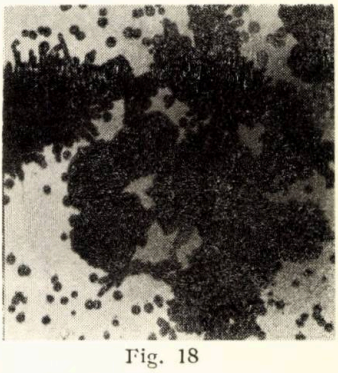


Fig. 18

des produits du ciment (fig. 13), phénomène qui s'accentue ensuite par l'apparition des formations ayant l'aspect présenté dans les fig. 14 et 15, caractérisés par un feutrage des composants. Des formations du type qu'on peut voir dans la fig. 16 se trouvent en grand nombre dans les épreuves de béton à addition de polymère ; ces formations grandissent quantitativement au fur et à mesure que la proportion de polymère augmente.

La présence d'un grand nombre de formations sphérolitiques dans la structure de la pierre de ciment, similaires à celles représentées dans la fig. 17, et dont le nombre augmente au fur et à mesure que celles produites par l'addition de polymère croissent, conduit à la formation d'une structure plus résistante à la suite de leur engrénage dans le système spatial de la structure de la pierre de ciment . Une épreuve de ciment à addition de polymère, analysée à l'âge de 2 mois (fig. 18), met en évidence une structure avancée, formée par un groupe de cristals, ayant une structure distribuée d'une manière homogène.

Reçue le 20 X 1969

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Béton armé

ÎNCERCĂRI ASUPRA STRUCTURII PIETREI DE CIMENT CU ADAOS DE POLIMERI

(Rezumat)

Pornind de la faptul că adaosul de polimeri la prepararea betoanelor modifică proprietăţile betonului în stare proaspătă şi întărită, se stabileşte influenţa pe care o exercită folosirea acetatului de polivinil asupra procesului de formare a structurii pietrei de ciment, cercetînd-o cu ajutorul microscopului electronic. Metoda aplicată este aceea a suspensiilor.

Pe fotografiile obţinute se observă adsorbţia globulelor de polimer pe suprafaţa formaţiilor hidratate ale cimentului cît şi modificările care intervin datorită polimerului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICA

D.C. 691.5

STATE OF CRACKING AND ELONGATION OF FERROCEMENT UNDER AXIAL TENSILE LOAD (II)

BY

RYSZARD WALKUS

1. Introduction

In a previous paper [1], a set of experimental investigations concerning the determination of the properties of ferrocement and of its ingredients were carried out. The behaviour of ferrocement under axial tension, the state of cracking, the relation between cracks and reinforcement have been studied. The investigations took into account the main factors which influence this behaviour.

In what follows, the results of width and number of cracks measurements and the local average elongations of the ferrocement specimens are given; the obtained results are finally discussed.

2. Measurement of Width and Number of Cracks; Measurement of Local and Average Elongations

The tests were carried on the ferrocement specimens of series I-9 and I-7 (i.e. reinforced with 9 and 7 nets), as well as on the reinforced concrete specimens of serie I-Ø, comparatively. Based upon the results of observation of cracking (s. [1, § 7]) the specimens with smaller number of nets (i.e. of series I-3 and I-5) due to small dispersion of the reinforcement have been recognized as being not authoritative for the ferrocement. Starting from the preliminary loading the load was increasing gradually every 50 up to the failure. The stresses have been determined for the cross section of failure of specimen. The cross section of the specimen has been measured with the slide caliper taking average of six readings (i.e. for each side of surface of cross-section).

Each grade of loading was applied for few minutes. At this time the readings of the given forces, of average elongations (with the extensometer

T_x-300) and of local elongations (with the electric resistance gauges T_0-20) were made as well as the cracks have been searched out and fixed. Simultaneously with the extensometer with small base (T_x-20) the width and number of cracks have been determined (s[1, §5]).

It is discussed below the course of phenomena for particular ranges of loading of specimens made of ferrocement (serie IH_3-9) and of reinforced concrete (serie IH_2-Ø).

a) *Ferrocement specimen* (serie IH_3-9, $K_x = 0{,}81$ cm^{-1}).

In the range of stresses within the limits 0 ... 22.7 kG/sq cm the measurements of average and local elongation as well as plastic yield or the width of cracks have been made after each increase of stresses equal to 7.6 kG/sq cm. In the range of 22.7 ... 26.5 kG/sq cm the rate of increase of stresses have been diminished half the value (i.e. 3.8 kG/sq cm) and next starting from the value 28.4 kG/sq cm up to the failure the increase of stresses has been taken equal to 1.9 kG/sq cm.

In the range of stresses within the limits 0 ... 32.2 kG/sq cm the average elongation reached the maximum value $10^6\,\varepsilon = 144$ μ/m. At the moment when the stresses were equal 32.2 kG/sq cm the measurements taken with extensometer T_x-20 showed the change of elongations of one-centimeter section of the specimen (in two various places) not exceeding 5 μ.

For the stress equal to 34.1 kG/sq cm it was obtained: the average elongation $10^6\,\varepsilon = 166$ μ/m, the local elongation $10^6\,\varepsilon = 154$ μ/m, the maximum elongation of one-centimenter section of specimen — 12 μ. The distinct change of elongations of one-centimeter section of the specimen has been stated at ten places.

For the stress equal to 35.9 kG/sq cm it was obtained: the average elongation $10^6\,\varepsilon = 213$ μ/m, the maximum elongation of one-centimeter section of specimen — 21 μ. Stated change of elongations of one-centimeter of the specimen — at thirteen places.

In the range of stresses within the limits 34.1 ... 35.9 kG/sq cm it has been stated that the previous increase of the local elongations has been stopped (gauge D_4) and at the stress equal to 37.9 kG/sq cm this elongations started to diminish. It has been found that the gauge D_4 was between two cracks. Simultaneously the maximum elongation has been recorded by the gauge D_2 under which the ferrocement element has been cracked. Starting at the moment of occuring the plastic strains the records of the local elongations are charged with some errors (s[1, §6]) and they do not illustrate the real state.

For the stresses equal to 37.9 kG/sq cm and 39.4 kG/sq cm the obtained average elongations have been equal to $10^6\,\varepsilon = 295$ μ/m and $10^6\,\varepsilon = 343$ μ/m, respectively. During increasing of load within the limits of stresses 37.9...39.7 kG/sq cm the forces dropped rapidly (the stress dropped up to 37.1 kG/sq cm) with simultaneous increase of elongations up to the value $10^6\,\varepsilon = 323$ μ/m. At this range of stresses (i.e. 37.9...39.7 kG/sq

cm) 13 cracks have been found with the maximum width of cracks not exceeding 33 μ.

The further increasing of load causes the rapid drops of forces and simultaneous increase of elongations. For the stress equal to 41.7 kG/sq cm corresponding average elongation was equal to $10^6\,\varepsilon = 437$ μ/m. In the range of stresses within the limits 39.7 ... 41.7 kG/sq cm 15 cracks has been found and the maximum width of crack — 53 μ.

The increase of stresses up to 45.5 kG/sq cm did not effect on increase of number of cracks — only the existing cracks became wider (maximum width of crack — 88 μ) and the average elongations increased up to 703 μ/m.

In the range of stresses 45.5 ... 47.4 kG/ sq cm the cross crack occured of width on one side — 33 μ and 2 μ on other side of specimen.

For the stress equal to 47.4 kG/sq cm it was obtained: the elongation 843 μ/m, the maximum width of crack 121 μ. The second cross crack occured of width on one side — 40 μ and 7 μ on other side of specimen. Totally 16 creacks has been found.

The further increase of stresses caused the increase of elongations and widering of existing cracks. No new cracks has been found. The average interval of cracks was equal to 1.87 mm.

The faillure of ferrocement element occured at the stress equal 55.0 kG/sq cm.

b) *Reinforced concrete specimen* (serie IH_2-Ø, $K_x = 0.15$ cm^{-1}).

In the range of stresses withing the limits 0 ... 21.7 kG/sq cm the rate of stress increase was equal to 7.3 kG/sq cm, next — 3.7 kG/sq cm and finally up to the failure — 1.8 kG/sq cm.

For the stresses within the limits 0...29.0 kG/sq cm it was obtained: the average elongation $10^6\,\varepsilon = 126$ μ/m, the local elongation $10^6\,\varepsilon = 127$ μ/m. In the range of stresses 27.2 ... 29.0 kG/sq cm the change of length of one-centimeter section of specimen has been found equal to 6 μ.

For the stresses equal to 30.8 kG/sq cm and 32.6 kG/sq cm the obtained average elongation — $10^6\,\varepsilon = 137$ μ/m and $10^6\,\varepsilon = 347$ μ/m, respectively. During increasing the stresses within the limits 30.8...32.6 kG/sq cm the rapid drop of stresses up to the value 29.5 kG/sq cm and the increase of elongation up to the value $10^6\,\varepsilon = 291$ μ/m have been recorded. For the stresses within the limits 29.0 ... 30.8 kG/sq cm it has been stated that previous increase of the local elongations has been stopped (gauge C_3) and for the range of stresses 30.8 ... 32.6 kG/sq cm the rapid drop of the local elongations has been recorded (gauges G_2, G_3, D_2). The maximum elongation has been noted by the gauge D_3 under which the element has been cracked. In the range of stresses 30.8 ... 32.6 kG/sq cm two cracks has been found with the maximum width equal to 136 μ/m.

The average elongation equal to $10^6\,\varepsilon = 555$ μ/m was corresponding to the stress equal to 34.2 kG/sq cm. During increasing the load, within the limits of stresses 32.6 ... 34.2 kG/sq cm the rapid drop of force (the stresses diminihsed up to 31.3 kG/sq cm) and the increase of the local

elongations up to the value $10^6 \varepsilon = 533$ μ/m have been recorded. For the above mentioned range of stresses the four cracks has been found with the maximum width amounting to 200 μ.

The stress equal to 36.2 kG/sq cm was corresponding to the average elongation $10^6 \varepsilon = 996$ μ/m. In the range of stresses within the limits 34.4... ... 36.2 kG/sq cm the rapid drop of the force (the stresses diminished up to 32.9 kG/sq cm) and the corresponding average elongation was equal to $10^6 \varepsilon = 673$ μ/m. The occurance of the fifth crack has been stated with the maximum width of one crack equal to 220 μ.

The last sixth crack occured at the stresses within the limits 36.2 ... ...38.0 kG/sq cm with the maximum width of crack equal to 233 μ. The elongation equal to $10^6 \varepsilon = 1\,046$ μ/ m was corresponding to the stress equal to 38.0 kG/sq cm.

The further increase of stresses caused the increase of elongations and widering of existing cracks. The average interval of cracks was equal to 5 cm.

The results of tests on occurance of cracks examplary for the specimens IH_3-9 and IH_2-7 and comparetively for the specimens IH_2-Ø are presented in Figs. 1 ... 3. The stresses and locations of cracks on the specimens (measurement points) are on axis of ordinates and on axis of abscissae, respectively. The vertical lines in upper part of the diagrams limit the width of cracks — the first line up to 20 μ, the second up to 50 μ and the third one up to 100 μ. For each vertical axis for the particular measurement points the width of cracks on the both sides of specimens have been intercepted. The black points show the width of cracks on the side of specimen being on the bottom of mould when casting (*D*), and the white points — on the opposites side (*G*). On the left part of diagram the development of cracks as the stresses increased has been presented. The black lines illustrate the moment of cracking and the number of cross-cracks.

The results of measurements of the average elongation examplary for the specimens IH_2-7 are presented in Fig. 4.

The results of measurements of the local elongation for the specimens IH_3-9 and IH_2-Ø are shown in Figs. 5 and 6. The diagrams made for $\sigma - \varepsilon$ relation are presented separetely for the top (*G*) and bottom (*D*) sides of specimen. Each branch of the graph corresponds to one measurement point (i.e. to the place where the gauge was glued).

3. Discussion of the Obtained Results

3.1. State of Cracking

For the element of ferrocement subjected to tensile load the three phases of cracking can be determined similar as it is for reinforced concrete. In the first phase there is full cooperation between concrete and reinfor-

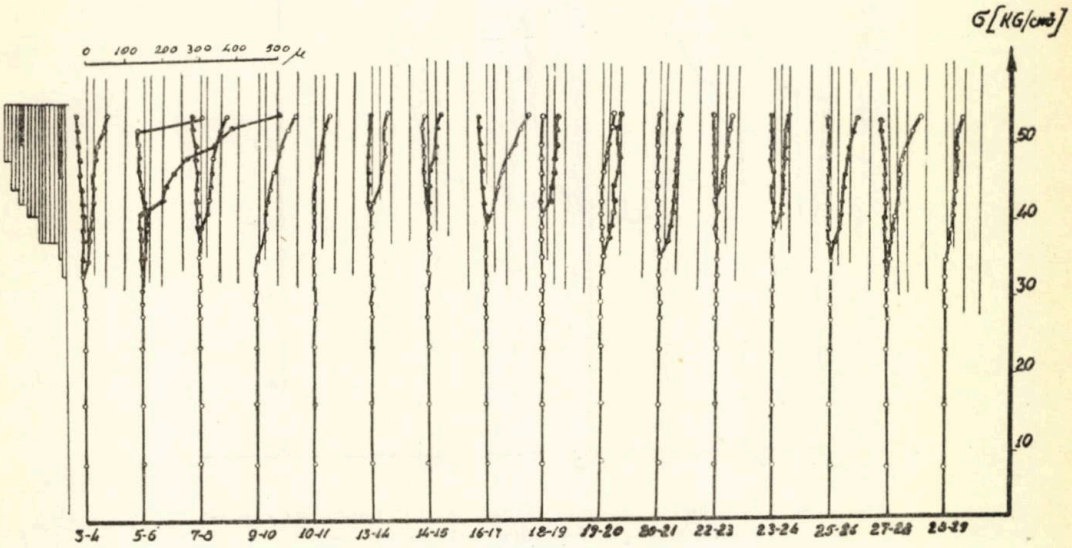


Fig. 1. — Width and number of cracks for the ferrocement specimen IH_3-9 ($K_x = 0.81$ cm^{-1}) depending on the stresses.

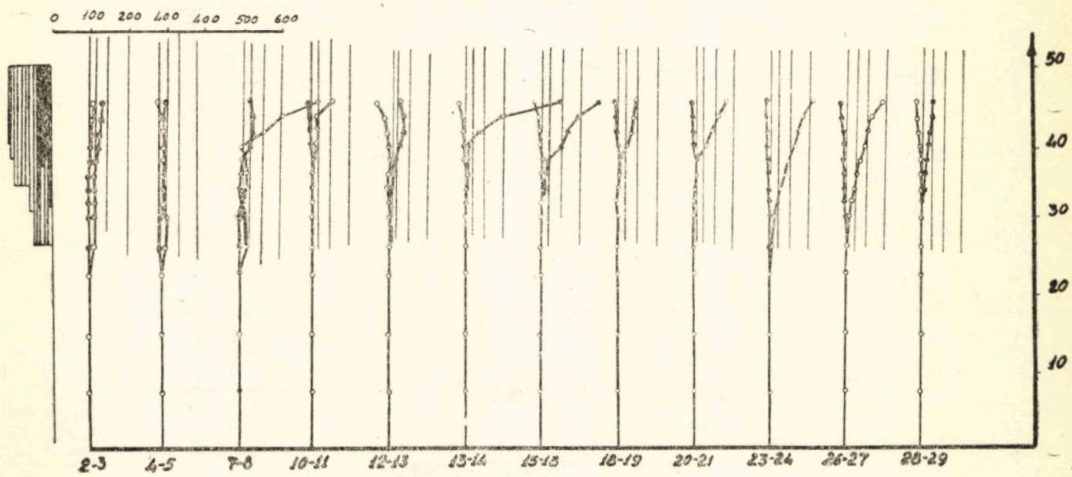


Fig. 2. — Width and number of cracks for the ferrocement specimen IH_2-7 ($K_x = 0.63$ cm^{-1}) depending on the stresses.

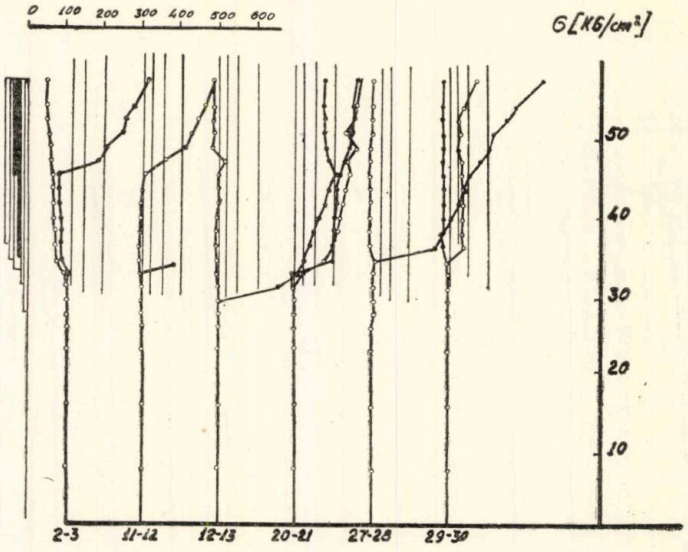


Fig. 3. — Width and number of cracks for the reinforced concret specimen IH_2-Ø depending on the stresses.

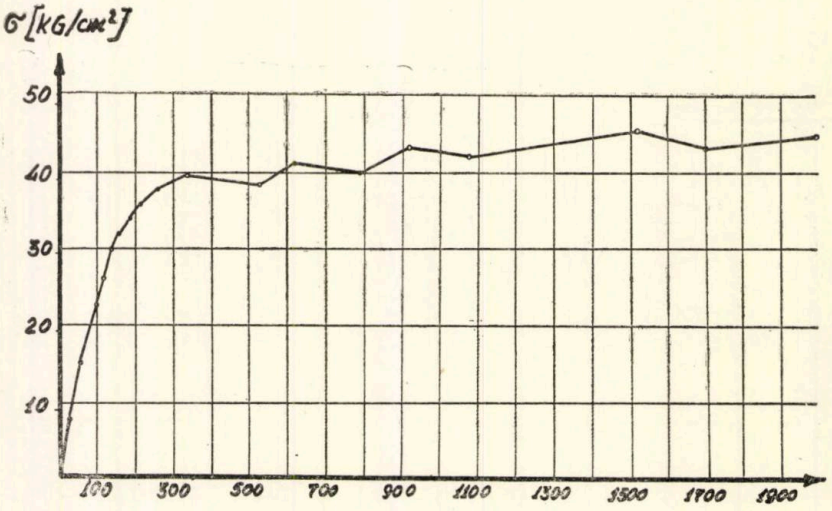
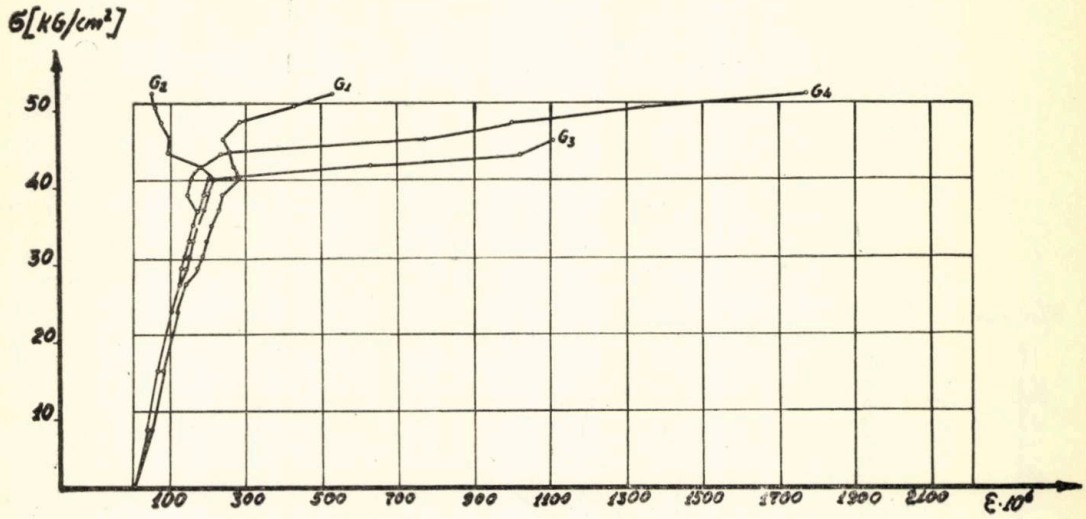
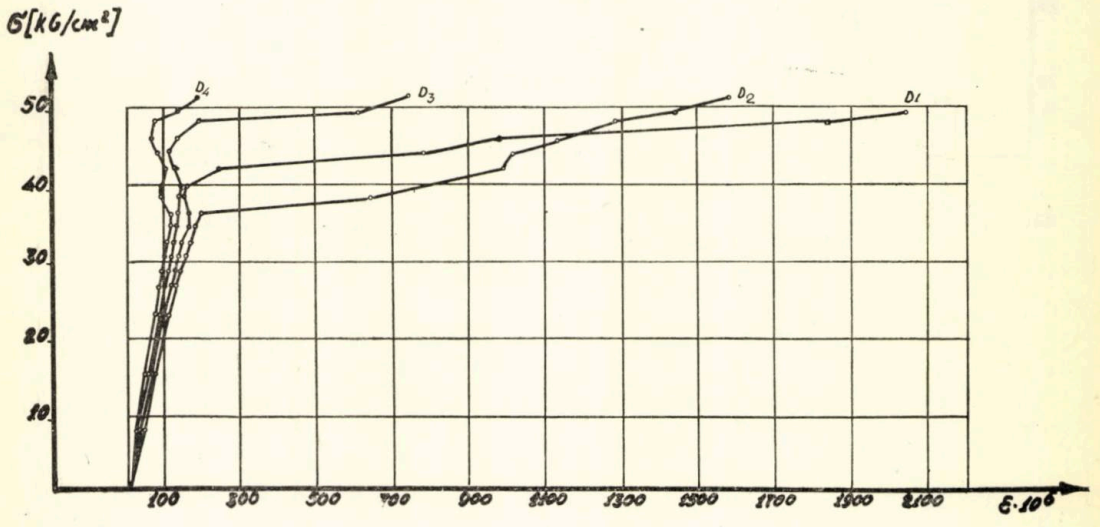


Fig. 4. — Relation $\sigma - \varepsilon$ according to measurements of average elongations for the specimen IH_2-7 (T_x-2 300).



a



b

Fig. 5. — Relation $\sigma - \varepsilon$ according to measurements of local elongations for the specimen IH_3-9 (T_0-30) : *a* — top side, *b* — bottom side.

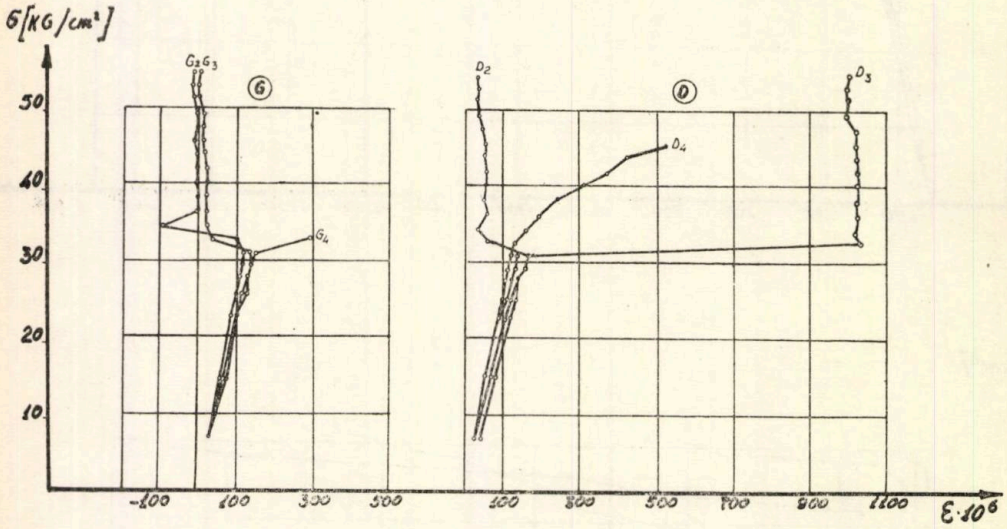


Fig. 6. — Relation $\sigma - \varepsilon$ according to measurements of local elongations for the specimen IH_2-Ø (T_0—30) : *a* — top side, *b* — bottom side.

cement, of course, with the limited utilization of bearing capacity of steel. The second phase, it is the transistory phase between elastic behaviour and the third phase when, due to the failure of concrete structure at the place of cross crack, the full tensile force is taken by steel.

To estimate the properties of ferrocement it is essential to establish the limits of transistory phase and to recognize the development of phenomena occuring within the limits of this phase being the most characteristic one for the all behaviour of the material subjected to tensile load. Although the plastic yield or cracking are taking as the beginning of the transistory phase both for the ferrocement and for the reinforced concrete, the character, however, of the behaviour the both materials within the range of this phase is completely different.

It has been stated the occuring of structural cracks in unloading reinforced concrete elements. It is know that this kind of cracking is not a proper one. For the reinforced concrete elements the time which should be taken as the moment of the first cracking is determined in various manner by different investigators. Therefore, practically there is no generally accepted definition of moment of cracking.

The transistory phase is rather short for reinforced concrete in spite of the considerable number of cracks (s. [1, Fig. 8 *b*]) which have notable width usually exceeding 100 μ (s. Fig. 3).

The ferrocement not subjected to any load has the technological cracks of widths within the limits 5 μ and being in elastic phase „microcracks"[1]) of width about 10 μ. In this phase the structure of ferrocement is considered as being intact.

The moment of plastic yield in concrete is taken as the beginning of the transistory phase being possible to record by means of the extensometer T_x-20. However, it is not know wheather such state is really caused by plastic deformation or by cracking. So far, we don't have the instruments to be able to recognize this difference. Therefore, as the beginning of the transistory phase it can be taken the permissible plastic yield determined by the permissible elongation of the section of concrete, properly chosen.

As the ultimate plastic yield it is proposed by the author to take the moment when the increase of elongation of any one centimeter measurement section will be equal to 20 μ. This value for the ferrocement elements subjected to tensile load should be considered as the moment of first cracking.

Further course of the transistory phase—in contrary to the same phase for reinforced concrete — is considerable long and characteristic by intensive forming of cracks (s. Figs. 1 and 2). The increase of stresses effects on increasing of number and width of cracks. The phenomenon attending the increase of number of cracks is practical stop of their preliminary width

---

[1]) The term „microcracks" is proposed by the author to determine the cracks of width not exceeding 20 μ.

for considerably long period with simultaneous intensive forming of new cracks.

Cracks at places of wire's weft in elements of sufficient dispersion of steel (i.e. $K_x \geqslant 0.63$ cm^{-1}) indicate possibilities in forming of system of cracks by system of net reinforcement (s. [1, Figs. 10 and 11]).

The density of cracking of ferrocement depends on dispersion of reinforcement as well as on inner eccentrics caused by unequal distribution of nets. In elements with coefficient $K_x \geqslant 0.81$ cm^{-1} and with equal distribution of reinforcement the cracks occur regularly every second mesh i. e. every 20 mm (s. [1, Fig 8 *c*] and Fig. 1). If nets are placed unequally the spacing of cracks is bigger. Decreasing of steel dispersion influence also on increasing of the spacing of cracks (for instance for $K_x = 0.63$ cm^{-1}, (s. [1, Fig. 9 *a*]). If the state of cracking is considered elements with the coefficient of specific surface $K_x < 0.63$ cm^{-1} practically do not vary from reinforced concrete elements (s. [1, Figs. 9 *b* and 9 *c*]).

The tests have shown that the first cross cracks occur on range of 100 μ (s. Figs. 1 and 2).

Therefore, as the end of transistory phase of ferrocement subjected to tensile load, the author proposes to consider the moment of forming cracks 100 μ width. It is also permissible value because of sevice conditions.

9.2. Elongation

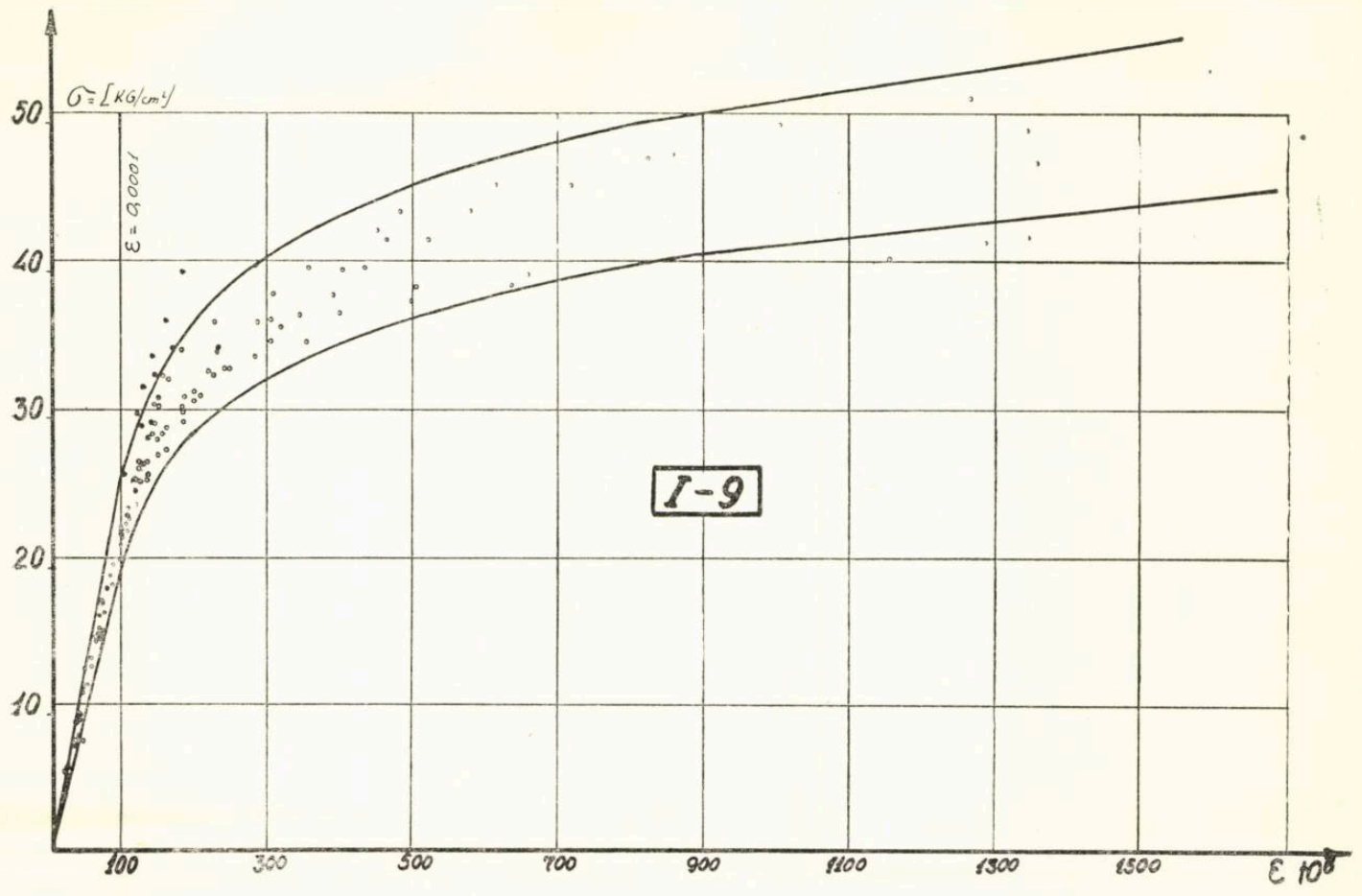
Maximum elongation of ferrocement subjected to tensile load is of decisive influence on the moment of cracking and on the width of cracks in structures and in consequence on the utilization of steel where ever the cracking in concrete is not permissible or should be limited.

The performed tests have shown that ultimate average elongation determined on measuring section of the constant length equal to 300 mm depends on the number of points of increased elongation. The average elongation will be different for the section 300 mm long having two points of plastic yield or cracking and for the section of the same length but with ten such points.

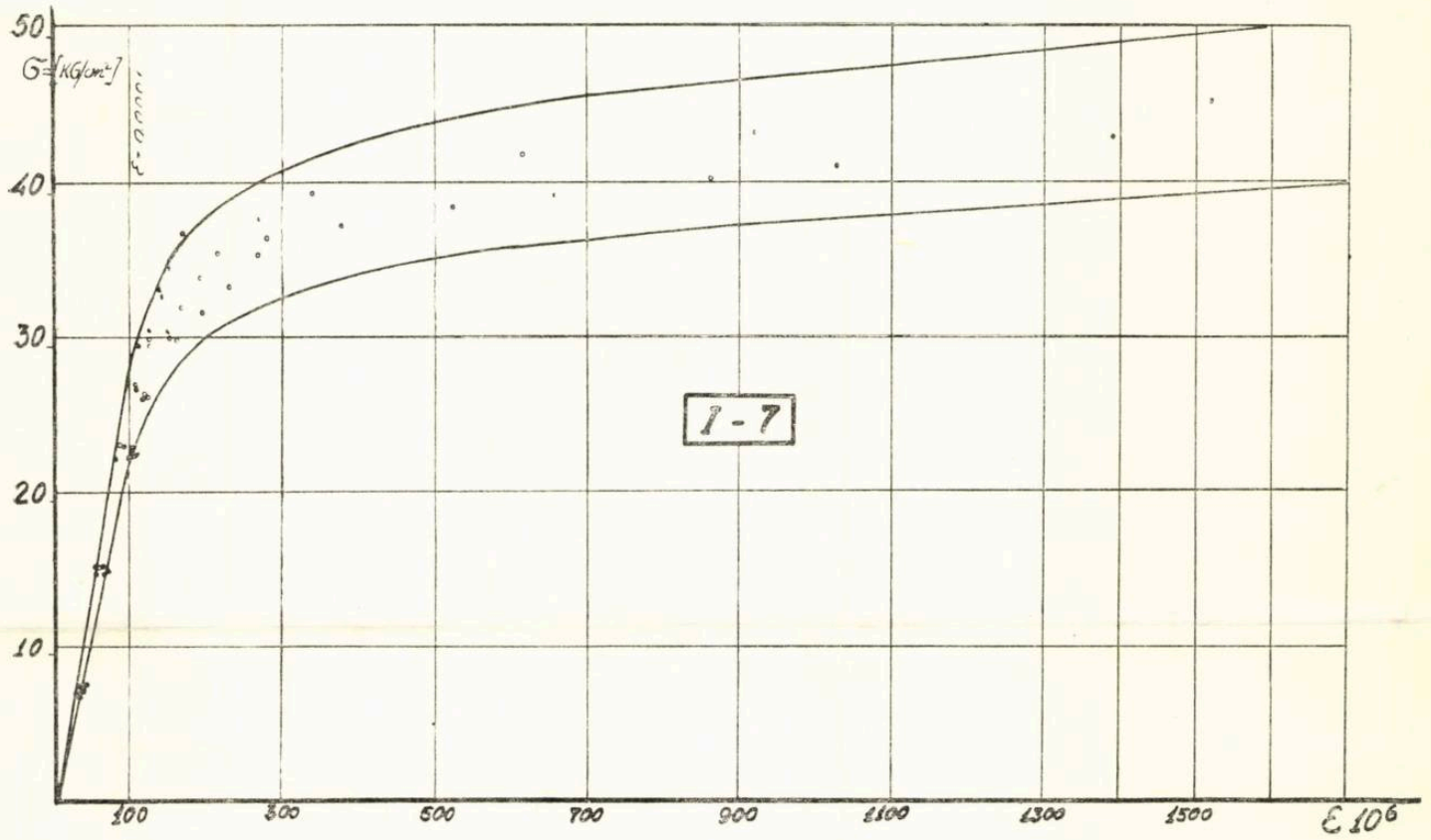
It is the distinct relation between the number of points of plastic yield or cracking (i. e. local elongation) and the average elongation — it means as more places at which will occur cracks in the final stage of transistory phase as bigger the average elongation.

Theoretically the maximum average elongation will occur at the continuity of plastic yield. From the service point of view, the maximum elongation will depend on the density of cracks (i. e. number of cracks per unit length) and on width of cracks.

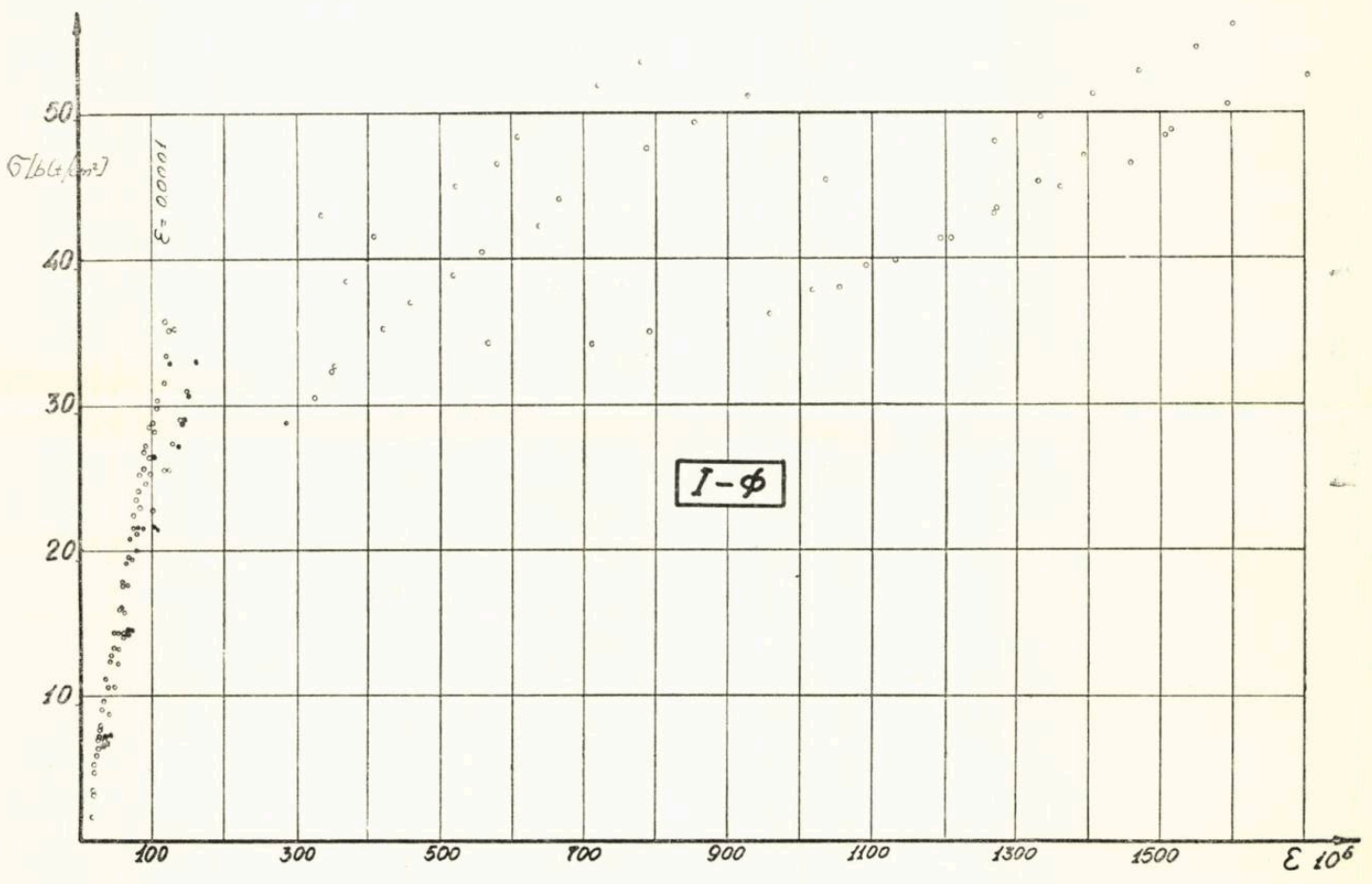
Relation $\sigma - \varepsilon$ for the ferrocement specimens with $K_x = 0.81$ and $K_x = 0.63$ and comparatively for the reinforced concrete specimen are presented in Fig. 7. The white points illustrate average elongations for particular range of stresses and the black points — local elongations. The range of scatter of experimental data is limited by the full lines.



a



b



c

Fig. 7 — Relations σ—ε according to tests for specimens: *a* — of ferrocement with 9 meshes (I-9), *b* — of ferrocement with 7 meshes (I-7), *c* — of reinforced concrete (I-Ø).

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
1948

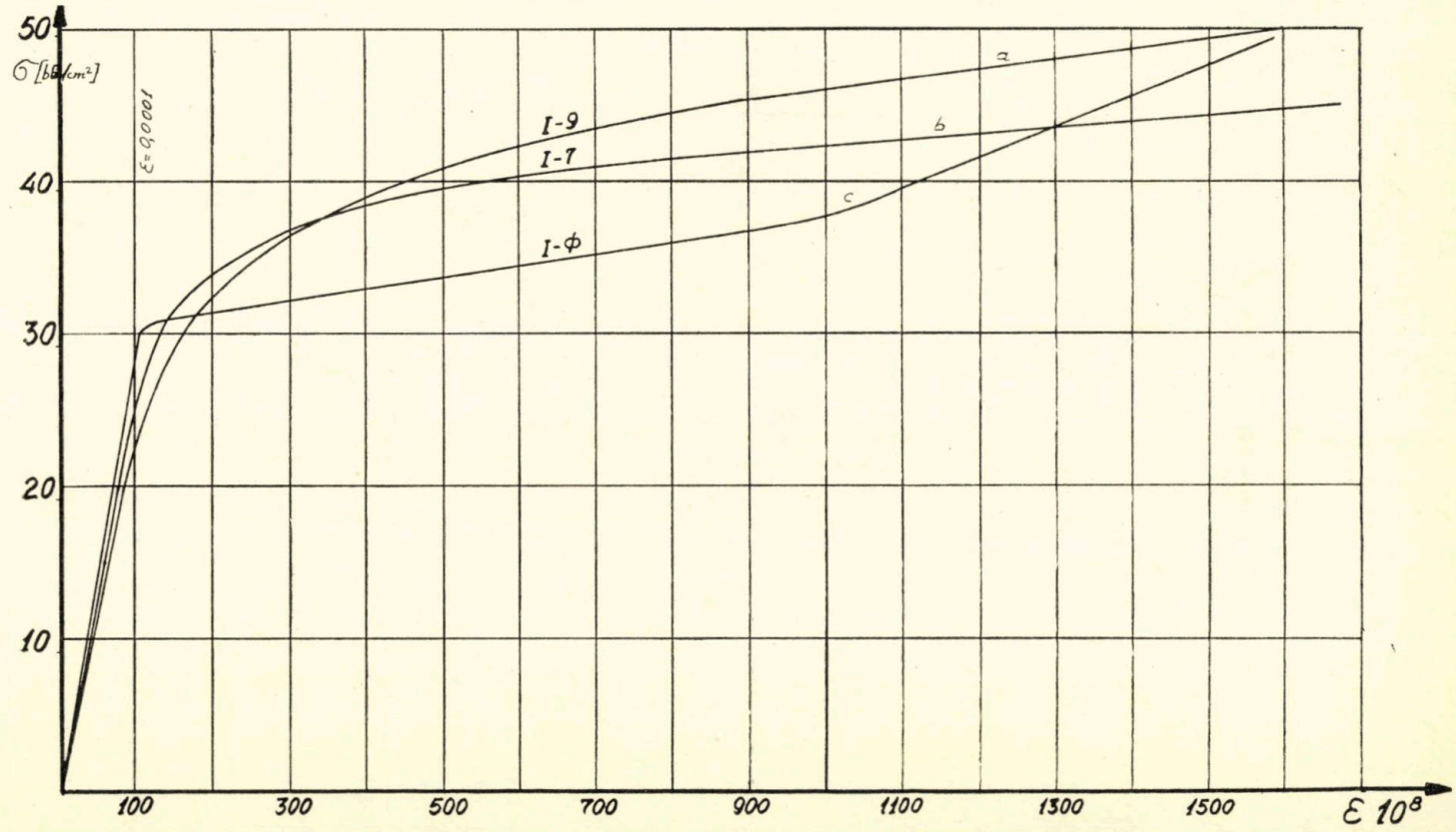


Fig. 8. — Resulting curves of relation $\sigma - \varepsilon$ for various kind of reinforcement.

In Fig. 8 are presented the relations $\sigma - \varepsilon$ being mathematical approximation of test results on average elongation of ferrocement subjected to tensile load in comparison with corresponding curve for reinforced concrete. The resulting curves for ferrocement are expressed by exponential function

$$\varepsilon = \varepsilon_{s0}\,(m + \gamma\, m_{\beta}) \tag{1}$$

and since

$$\varepsilon_{s0} = \frac{R_{sr}}{E_0}, \qquad m = \frac{\sigma}{R_{sr}}$$

this gives

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_0}\,(1 + \gamma\, m^{\beta-1}),$$

where : ε_{s0} — elongation corresponding to reduced[2]) tensile strenght, R_{sr} — reduced tensile strength of ferrocement, E_0 — initial coefficient of longitudinal deformity of ferrocement, σ — reduced stresses in ferrocement, γ, β — material constants.

The performed tests entitle to conclusion that elements with 9 nets (symbol I-9, $K_x = 0.81$) are the most characteristic kind of specimens for ferrocement. The specimens with 7 nets (I-7) have considerable scatter of

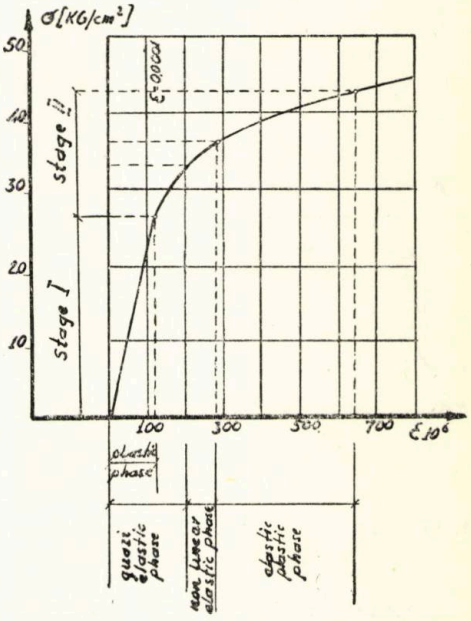


Fig. 11. — Presentation of behaviour of ferrocement under tensile load.

Table 1

Working Phases, Stresses and Elongations of Ferrocement under Tensile Load

No of phase	Strength phase	Technological state	Permissible width of cracks μ	Stresses $\sigma_{(20)}$, $\sigma_{(50)}$ $\sigma_{(100)}$ kG/sq cm	Unit elongation $\varepsilon_{(20)}$, $\varepsilon_{(50)}$, $\varepsilon_{(100)}$ μ/m
I	Linearly-elastic	tight	—	—	—
I*a*	Quasi elastic		0 ... 20	33	200
I*b*	Nonlinearly-elastic	non corrosive	20 ... 50	36	290
II	Elastico-plastic		50 ...100	43	645
III	Plastic	corrosive	>100	—	—

[2]) Reduced values of R and σ concern the unit of cross section surface of ferrocement considered as the homogeneous cross section, (i.e. without separating cross section of concrete and reinforcement).

test results of average elongation because of too low dispersion of reinforcement.

The following values have been obtained in tests for the ferrocement specimens I-9 (for concrete with the compressive strength 500 kG/sq cm):

$$R_{sr} = 50 \text{ kG/sq cm}, \quad E_0 = 0{,}21.10^6 \text{ kG/sq cm}.$$

Based on experimental values of σ and ε the calculated from the equation (1) material constants γ and β are:

$$\gamma = 7, \quad \beta = 7 .$$

Being in possesion of the above data we can determine for the serie I-9 the magnitude of elongation and of stresses limiting the particular phases of behaviour of ferrocement element subjected to tensile load. The phases of behaviour of the element based on the results of tests on cracking, the corresponding elongations and permissible basic stresses are given in Table 1.

The final character of behaviour of the ferrocement subjected to axial tension is presented in Fig. 9.

Received the 17 IV 1968

Polytechnic Institute, Lodz, Poland

REFERENCES

1. Walkus R., *State of Cracking and Elongation of Ferrocement under Axial Tensile Load (I)* Bul. Inst. polit. Iași, 1968, **XIV(XVIII)**, *3—4*, pp. 653—664.

STAREA DE FISURARE ȘI ALUNGIREA FEROCIMENTULUI LA ÎNCĂRCĂRI AXIALE DE ÎNTINDERE (II)

(Rezumat)

Se prezintă date privind modul de formare a fisurilor și distribuția alungirilor locale și medii la diferite eșantioane de ferociment supuse unor eforturi de întindere axială. În final se discută rezultatele obținute.

Explicația figurilor

Fig. 1. — Lățimea și numărul fisurilor pentru eșantioane de ferociment IH_3-9 ($K_x = 0{,}81 \text{ cm}^{-1}$) funcție de efortul unitar.
Fig. 2. — Lățimea și numărul fisurilor pentru eșantioane de ferociment IH_2-7 ($K_x = 0{,}63 \text{ cm}^{-1}$) funcție de efortul unitar.
Fig. 3. — Lățimea și numărul fisurilor pentru eșantioane de beton armat IH_2-Ø funcție de efortul unitar.
Fig. 4. — Diagrama $\sigma-\varepsilon$ conform cu măsurătorile alungirilor medii ale eșantionului IH_2-7 ($T_x - 300$).
Fig. 5. — Diagrama $\sigma-\varepsilon$ conform cu măsurătorile alungirilor locale ale eșantionului IH_3-9 (T_0-30): *a* — partea de sus, *b* — partea de jos.
Fig. 6. — Diagrama $\sigma-\varepsilon$ conform cu măsurătorile alungirilor locale ale eșantionulni IH_2-Ø (T_0-30): *a* — partea de sus, *b* — partea de jos.
Fig. 7. — Diagrama $\sigma-\varepsilon$ conform cu încercările eșantioanelor: *a* — din ferociment cu 9 plase (I-9), *b* — din ferociment cu 7 plase (I-7), *c* — din beton armat (I-Ø).
Fig. 8. — Curbele $\sigma-\varepsilon$ pentru diferite tipuri de armături.
Fig. 9. — Prezentarea comportării ferocimentului la acțiunea forței de întindere.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

D. C. 526; 778,38; 624

THE GEODETIC AND PHOTOGRAMMETRIC STUDY OF SINKING IN SOME BUILDINGS IN JASSY

BY

EUGEN POPA, IULIAN BARBĂLATĂ, CALISTRU APREUTESEI, GH. NISTOR LUCREŢIA GAVRILOV, EFTIMIE NIŢESCU and ANETA SIMIONESCU

1. General Considerations

The study of the behavior of a certain building from the point of view of its collaboration with the foundation soil is more and more appreciated to-day, not only for insuring its stability but also for the sake of a better design of its elements. Thus while designing the foundations and determining the dimensions and the best solution from a technical economic point of view, function of the exploitation peculiarities. The intense use of the bearing capacity of the ground is required avoiding the surpassing of the limit deformations. But as these deformations can be known by experimental means, in many countries it was felt necessary the introduction of compulsory actions in the view of ,,watching the sinking'' with buildings of different structures and types of foundations, erected on different grounds, etc.

The body of researches in topography together with those working in geotechnics and foundations began in 1962 the study of sinking in some buildings designed in Jassy on the alluvial plain of Bahlui (Fig. 1) using the classical geodetic methods and making some attempts at using the photogrammetric ones.

This paper presents the main aspects of geo-photogrammetric measurings carried out in the blocks of flats $C_3 - D_2$ having a strength framework of large prefabs with $\frac{1}{P} + 4$ levels made up of four parts and having the foundation system built from continual rigid bed plates and with continual belts, and H_1 with a strength framework of ferro-concrete diaphragms, having $\frac{1}{P} + 9$ levels and a foundation system with a general foundation plate like a rigid box and diaphragm walls with a monolithic floor above.

2. Geodetic Observations

1° *The support network* was chosen for each block separately, taking into account the specific features of the site and meeting, at the same time, the necessary conditions that allow the carrying out of level measurings,

the errection on stable grounds that are not sinking and out of the influence of neighbouring buildings, as follows:

a) In $C_3 - D_2$ it was made up of five bench marks of a boundary mark type, made of ferro-concrete, vast on the site 1.20 m deep on a simple foundation plate about 0.1 m thick (Fig. 2).

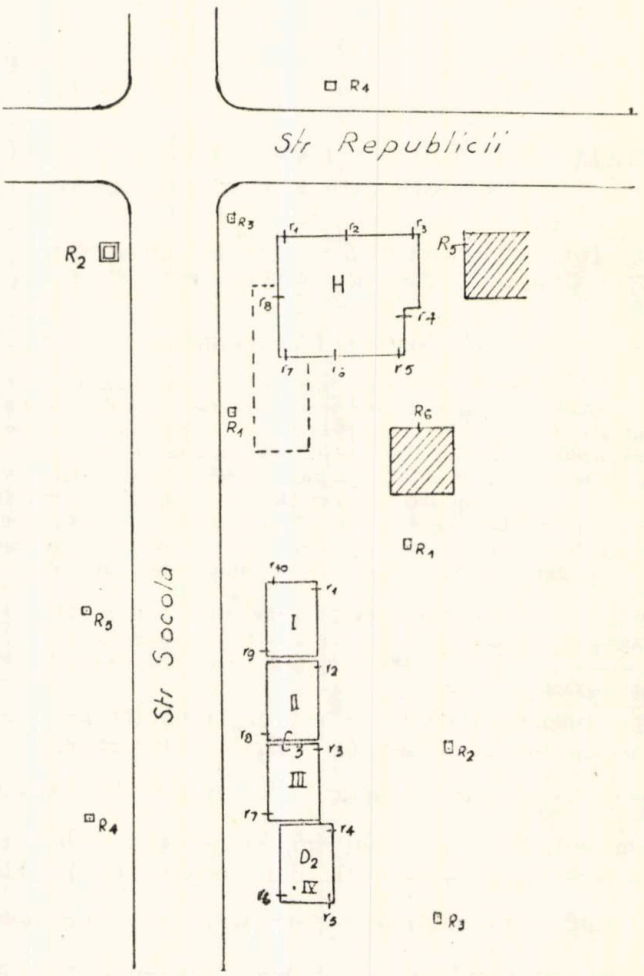


Fig. 1

b) In H_1 a more complex network was designed with a depth bench mark R_a (dug in the clay layer about 14 m deep), a corbel bench mark in the footing of a very old building, three bearing disc like marks in the

pillars of the electric network, a R_5 bench mark in a very close new block (about 8 m) and a R_2 mark moulded on the site (Fig. 3).

2° *The sinking marks* (moving bench marks) were embeded in the footing of each block. Bearing discs provided with lids and co-axial screwed pins used only during the observation period (Fig. 4).

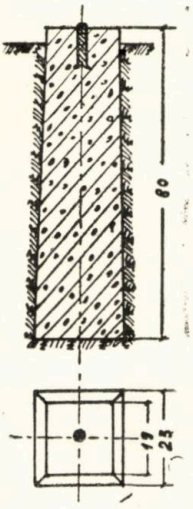


Fig. 2

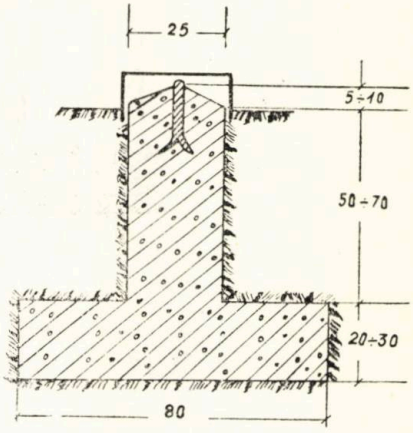


Fig. 3

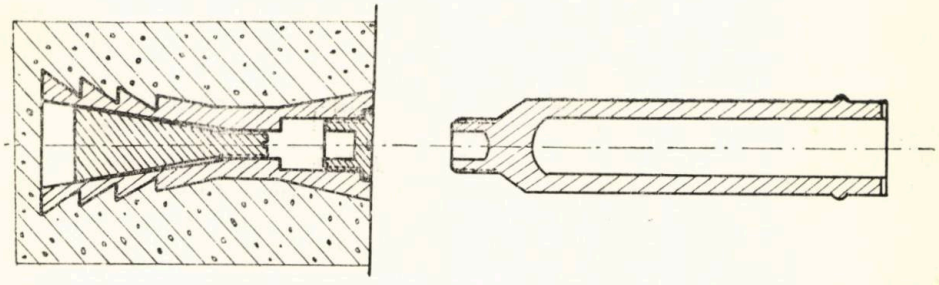


Fig. 4

For reckoming the sinkings up to the moulding (casting) of the monolitic ground floor, five extra bench marks f_i embeded in the general foundation plate were set up. They were made of concrete iron 30 mm diameter covered by zinc metallic pipes (Fig. 5).

3° *The periodicity of observations* was required by the building rhythm, the construction type, the degree of mechanization and the possibilities of observing the schedule. The analysis was usually carried out in each finished level, when there were breaks in the work, in special circumstances

(heavy rains, earth-quakes), at commissioning, at every other three months during the first year, once in six months during the second year, and once a year during the third one.

4° *The apparatus* used in each stage were: a) the Zeiss level Ni 030 with optical micrometre, b) the Zeiss level Ni 004, c) the Zeiss level KONI 007.

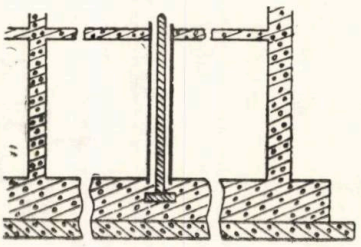


Fig. 5

In this way the accuracy required by standards was secured. Of course, the stages with invarstraps and double numbering of 3 m and 1.75 m were also used.

5° *The measurings* carried out to determine the sinking consisted in a geometrical surveying of the second order in the form of circuite checks or propped by two levels and foundation plates. The highest vizas did not exceed 25 m for securing the exact reading on the rod. For the checks including the sinking bench marks the closings were below 1.5 mm and for the checks on the fixed marks the errors were even less 1 mm.

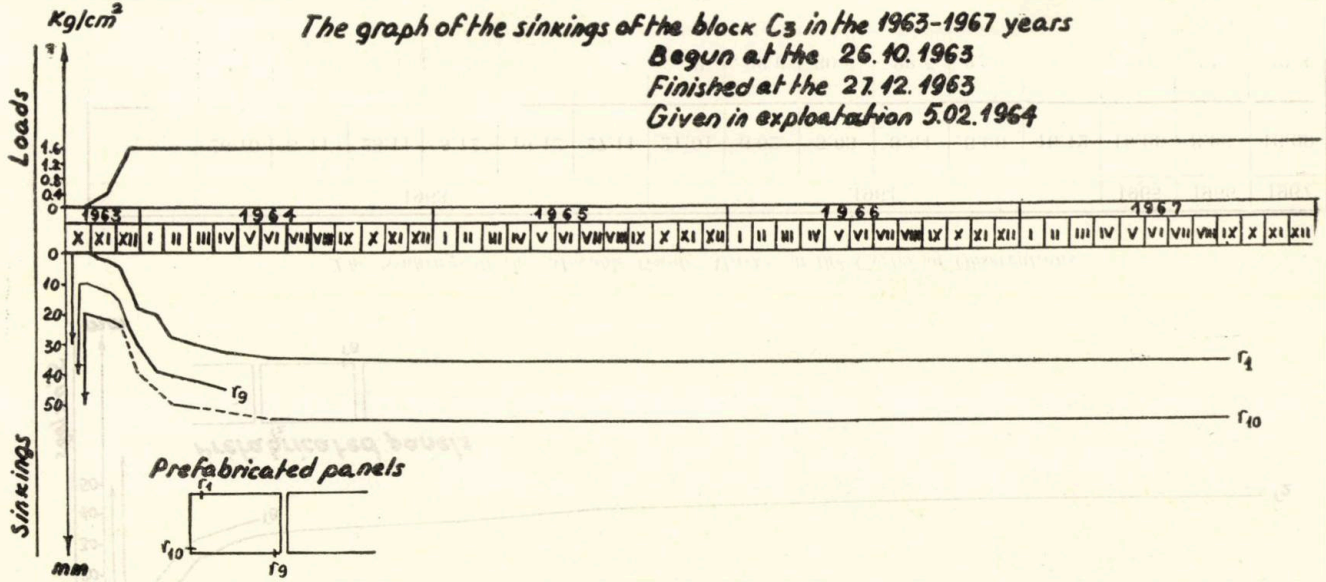
With the foundation plates in the independent stations the observations were carried out with three levels and a link with the fixed marks in order to count the average dimensions of the moving marks.

6° *The checking of the observation* on the site was secured by means of the third level in the approximations and by means of the fourth level in the foundation plates in cases of exceeding the highest degree in readings of 40 and 100 unities respectively.

7° *The calculations* were effected as usually in the level differences: with the foundation plates the average value of different bench marks was taken.

8° *The dimensions* computed in measuring cacles and written down in forms (Fig. 5) constituted the basis in drawing up the sinking diagrams for parts or whole bloks, containing the evolution curves of the sinkings corresponding to each mark separately (Figs. 6 ... 10).

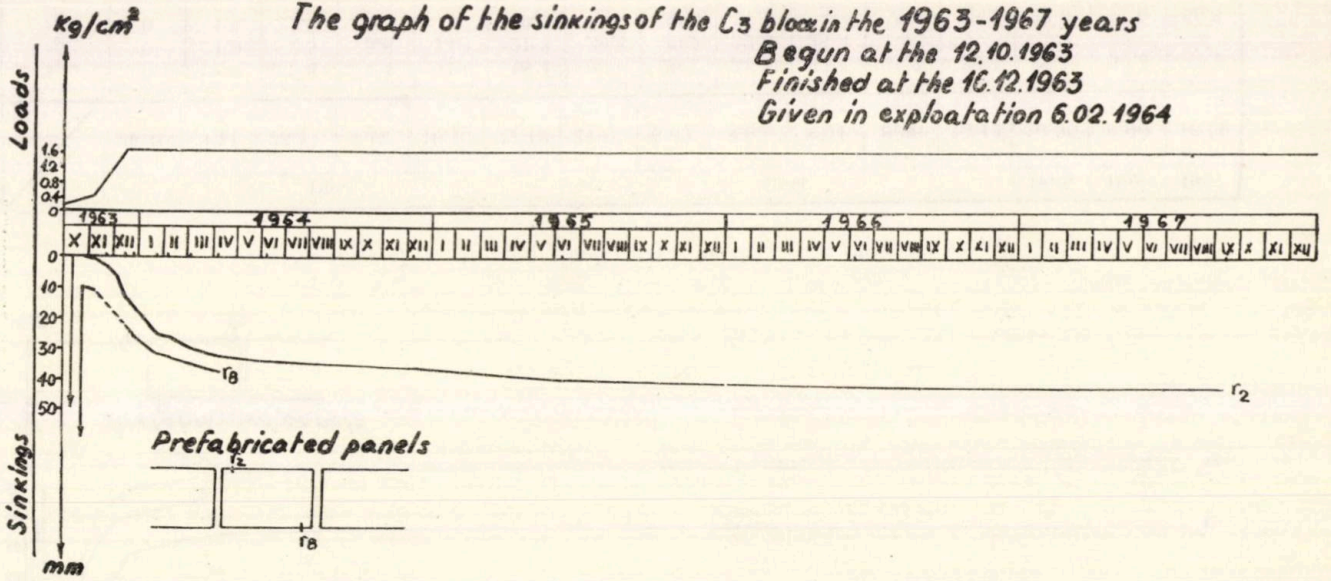
A block diagram by which the spatial image of the general evolution and the deformations of the foundation ground may be seen is provided for H_1 (Fig. 11).



The Sinkings of the Movable Guide Marks on the Cycles Observations

	1963						1964						1965	1966	1967
	26.10	8.11	23.11	5.12	16.12	27.12	21.01	6.02	5.03	8.04	8.06	10.12	10.06	8.06	16.09
r_1	0	1.8	2.8	4.4	11.6	18.4	20.8	28.2	31.1	33.1	35.3	36.4	36.9	37.5	37.1
r_9	0	1.0	2.5	5.8	14.1	21.3	29.4	30.7	32.6	35.4	—	—	—	—	—
r_{10}	0	1.4	1.8	3.3	—	19.0	—	30.0	31.3	—	35.5	36.2	37.0	37.0	36.8

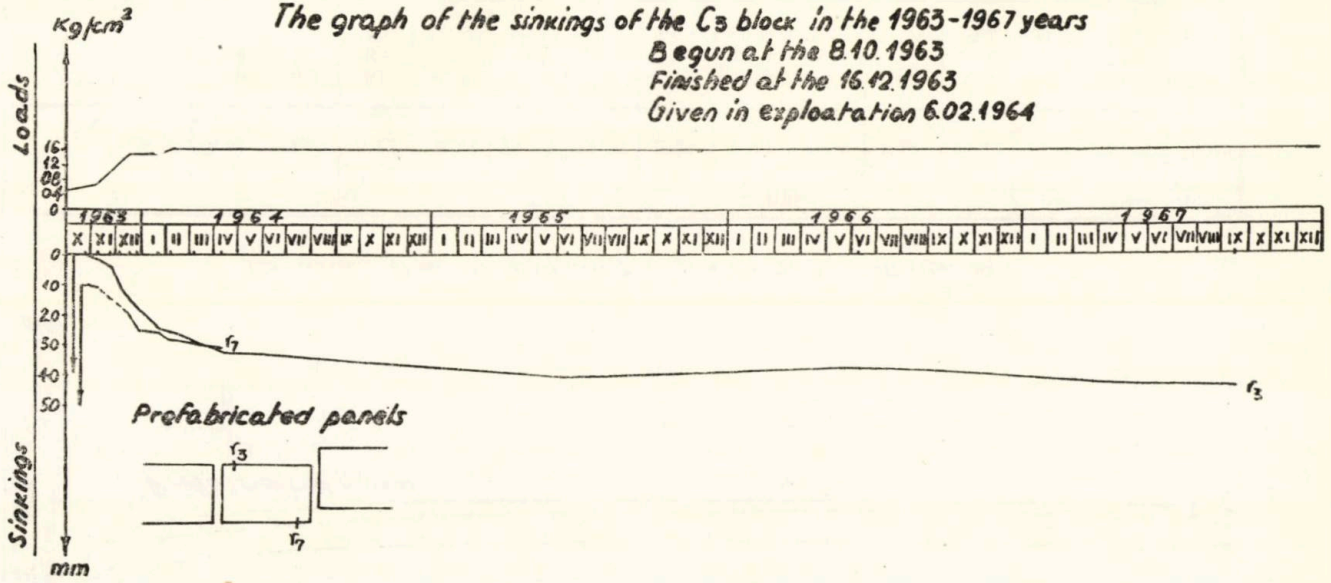
Fig. 6



The Sinkings of the Movable Guide Marks on the Cycles of Observations

	1963						1964						1965	1966	1967
	26.10	8.11	23.11	5.12	16.12	27.11	21.01	6.02	5.03	8.04	8.06	10.12	10.06	8.06	16.09
r_2	0	1.0	2.9	6.3	13.6	17.5	25.8	26.6	30.8	33.5	34.9	36.8	40.9	42.6	42.3
r_8	0	1.5	—	—	12.5	16.7	22.0	23.4	25.6	28.2	—	—	—	—	—

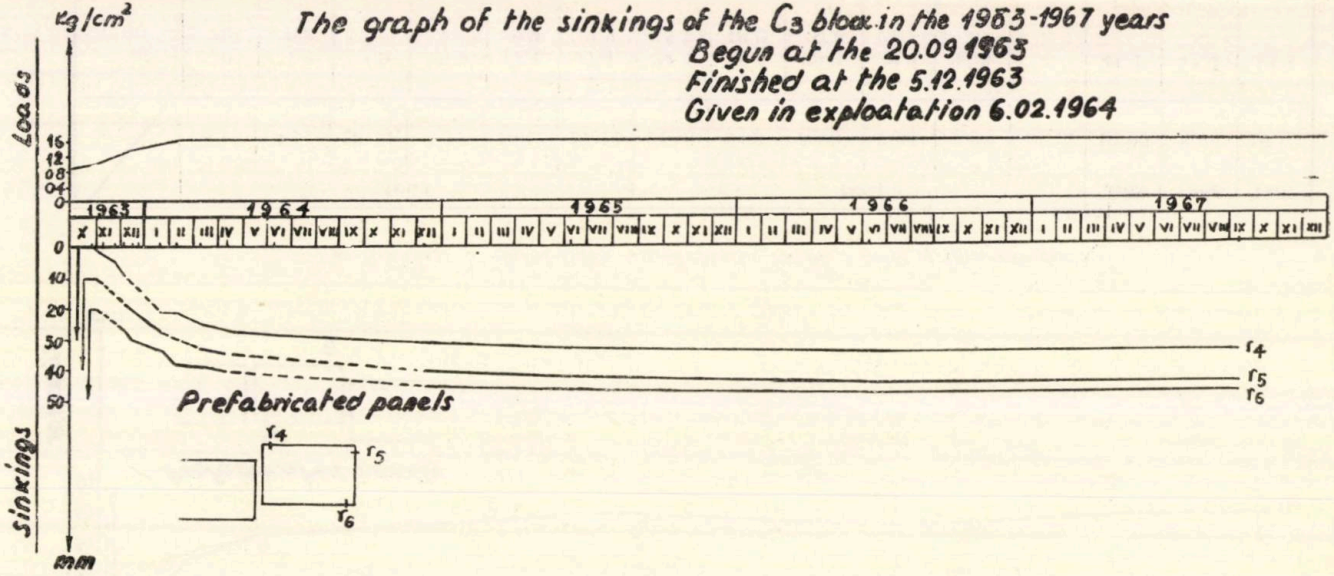
Fig. 7



The Sinkings of the Movable Guide Marks on the Cycles of Observations

	1963						1964						1965	1966	1967
	26.10	8.11	23.11	5.12	16.12	27.12	21.01	6.02	5.03	8.04	8.06	10.12	10.05	8.06	16.09
r_3	0	1.2	3.9	10.3	14.4	17.1	24.1	25.6	29.1	32.3	33.3	—	41.1	42.4	43.2
r_7	0	0.8	—	—	9.9	14.2	15.7	18.2	19.8	21.2	—	—	—	—	—

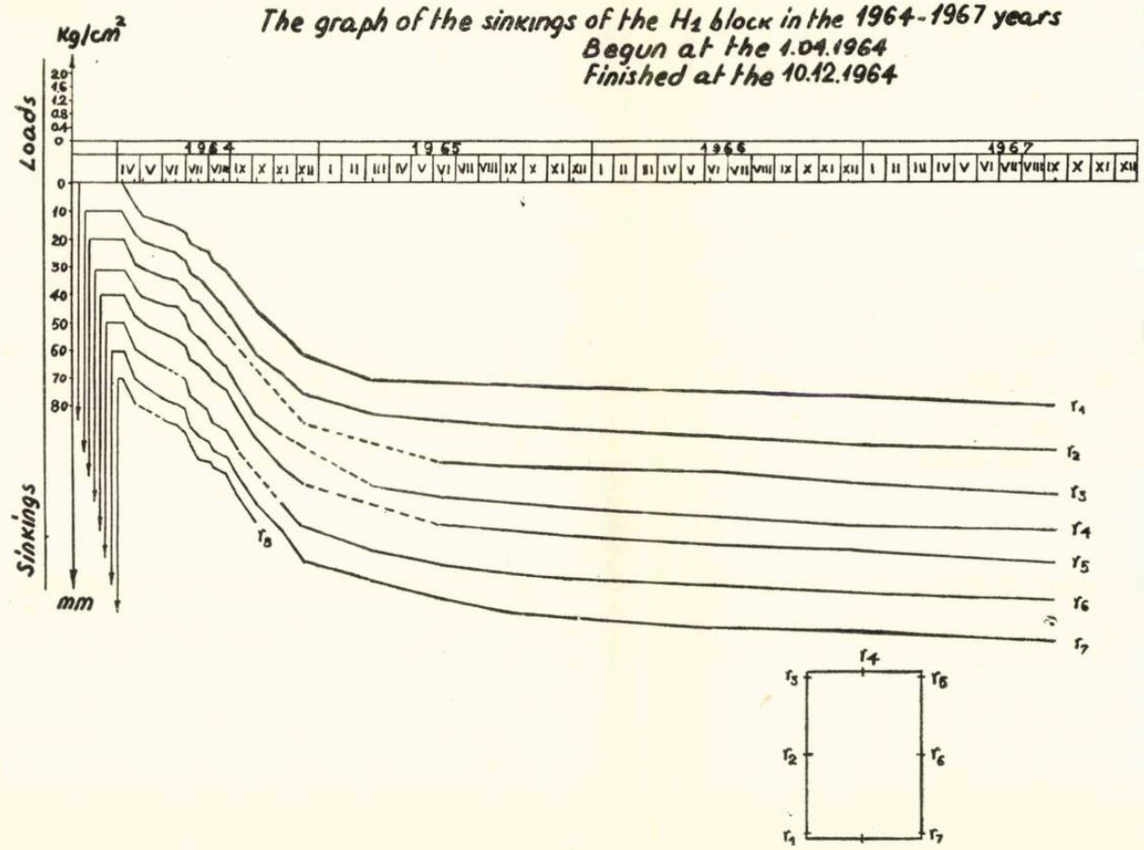
Fig. 8



The Sinkings of the Movable Guide Marks on the Cycles of Observations

	1963						1964						1965	1966	1967
	26.10	8.11	23.11	5.12	16.12	27.12	21.01	6.02	5.03	8.04	8.06	10.12	10.06	8.06	16.09
r_4	0	2.0	4.3	9.7	12.0	—	21.3	21.6	25.2	28.0	28.9	32.1	34.0	35.2	35.3
r_5	0	1.8	—	8.8	—	13.5	18.6	—	23.4	25.2	—	31.2	33.6	35.7	35.6
r_6	0	1.1	—	7.5	10.5	11.4	14.2	18.3	19.3	21.1	—	26.3	27.5	29.0	29.1

Fig. 9



The Sinkings of the Movable Guide Marks on the Cycles Observations

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1948

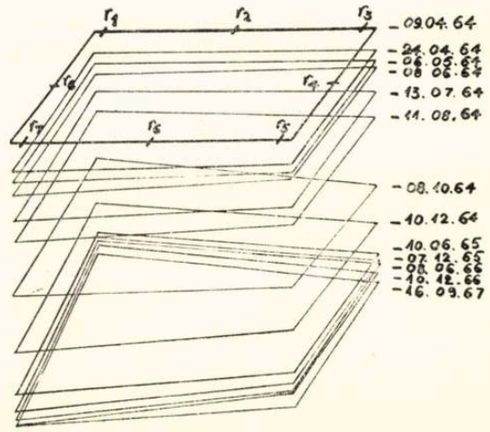


Fig. 11

	1964															1965				1966		1967
	9.04	24.04	6.05	8.06	17.06	29.06	13.07	21.07	30.07	11.08	21.08	10.09	8.10	11.11	10.12	11.03	10.06	10.09	7.12	8.06	10.12	16.09
r_1	0	8.4	12.0	14.4	15.5	17.9	21.9	23.4	24.6	28.2	31.5	38.4	45.6	54.1	61.9	71.2	72.5	73.3	73.6	75.7	77.1	80.4
r_2	0	8.3	11.8	14.6	15.4	17.8	22.3	24.0	27.4	30.1	34.9	42.3	51.8	59.4	66.2	74.4	76.2	77.8	78.3	81.1	83.7	86.3
r_3	0	8.2	11.5	14.3	15.2	17.7	22.0	22.8	26.9	30.3	34.2						80.7	82.3	82.9	84.0	88.2	92.1
r_4	0	8.2	11.4	14.7	14.7	18.3	22.5	24.1	27.5	30.8	35.2	42.9	54.0	61.1		79.0	83.2	85.4	87.1	90.0	92.5	95.1
r_5	0	8.2	11.3	14.6	16.0	18.4	23.3	25.2	27.7	30.8	34.0	41.7	51.6	61.7	67.8		83.1	85.1	87.1	90.1	91.5	96.0
r_6	0	9.2	12.6	16.6		20.6	26.4	29.2	23.8	35,7	38,4	45.8		64.9	72.8	82.0	87.2	89.7	92.4	93.6	96.6	98.7
r_7	0	10.3	13.9	18.2	19.2	21.5	27.9	31.3	33.4	36.2	38.4	44.8	54.8	64.7	75.1	83.9	89.9	93.8	95.8	99.1	100.3	103.6
r_8	0	8.3	—	15.8	17.1	19,8	24.6	29.6	29.9	32.4	34.1	42.0	51.5									

Fig. 10

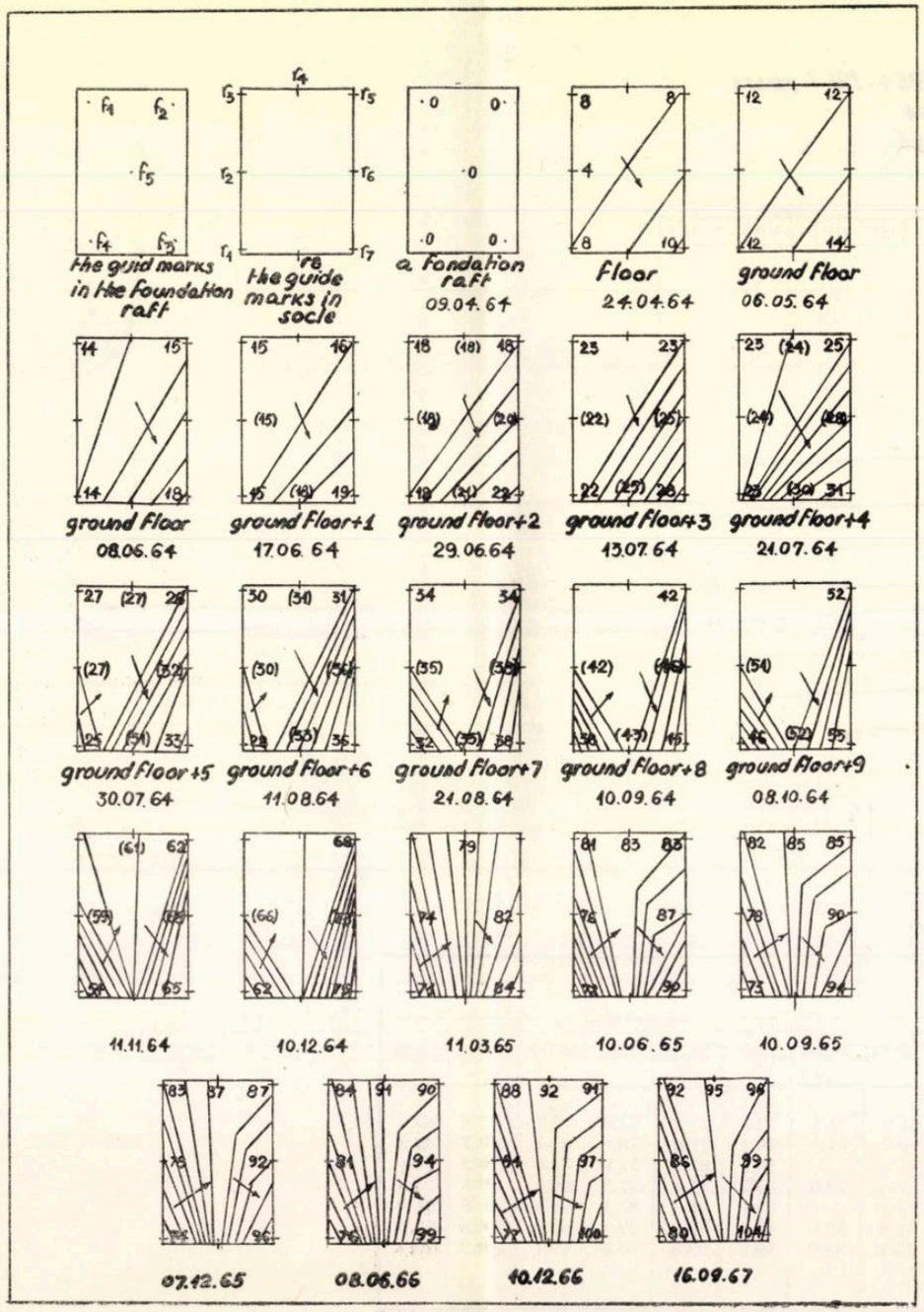

the grid marks in the foundation raft
the guide marks in socle
a. fondation raft
09.04.64
floor
24.04.64
ground floor
06.05.64
ground floor
08.06.64
ground floor+1
17.06.64
ground floor+2
29.06.64
ground floor+3
13.07.64
ground floor+4
21.07.64
ground floor+5
30.07.64
ground floor+6
11.08.64
ground floor+7
21.08.64
ground floor+8
10.09.64
ground floor+9
08.10.64
11.11.64
10.12.64
11.03.65
10.06.65
10.09.65
07.12.65
08.06.66
10.12.66
16.09.67

Fig. 12

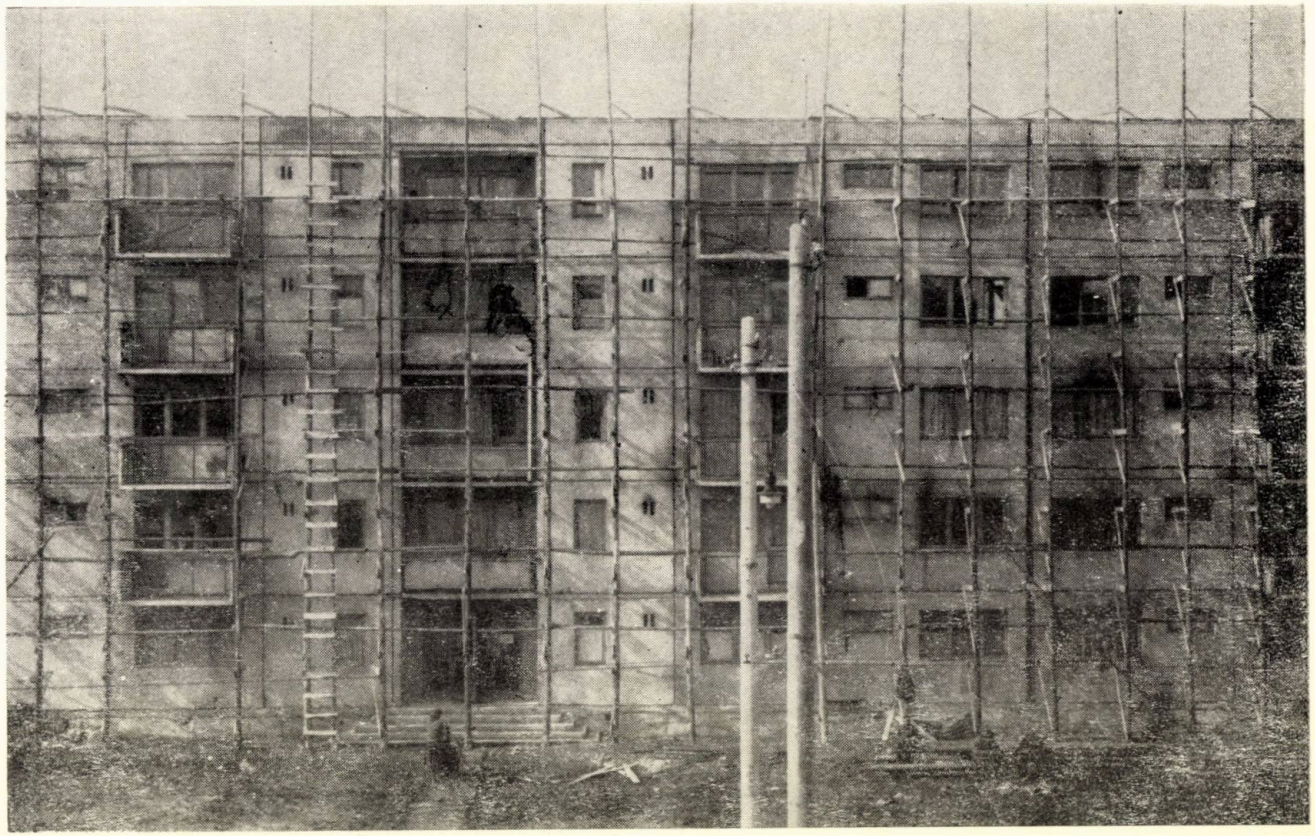


Fig. 13

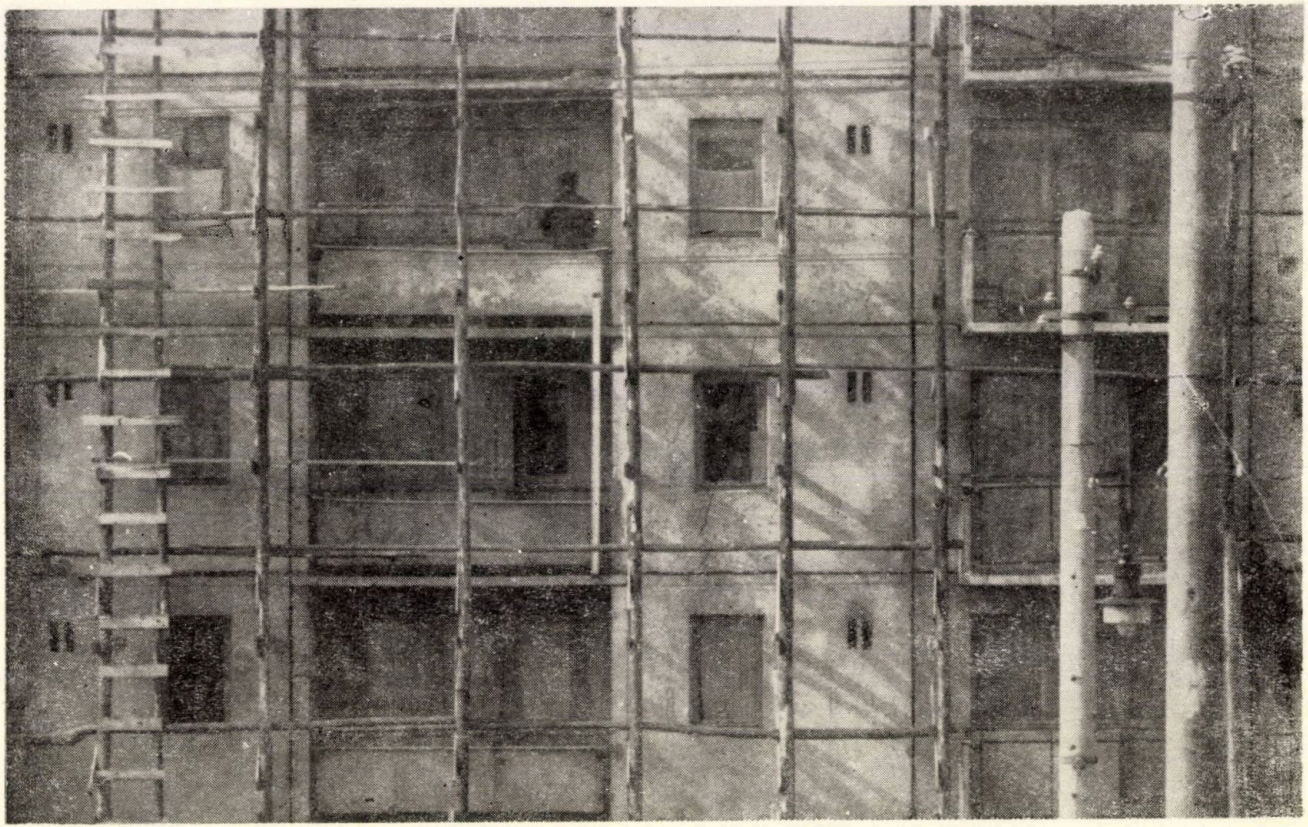


Fig. 14

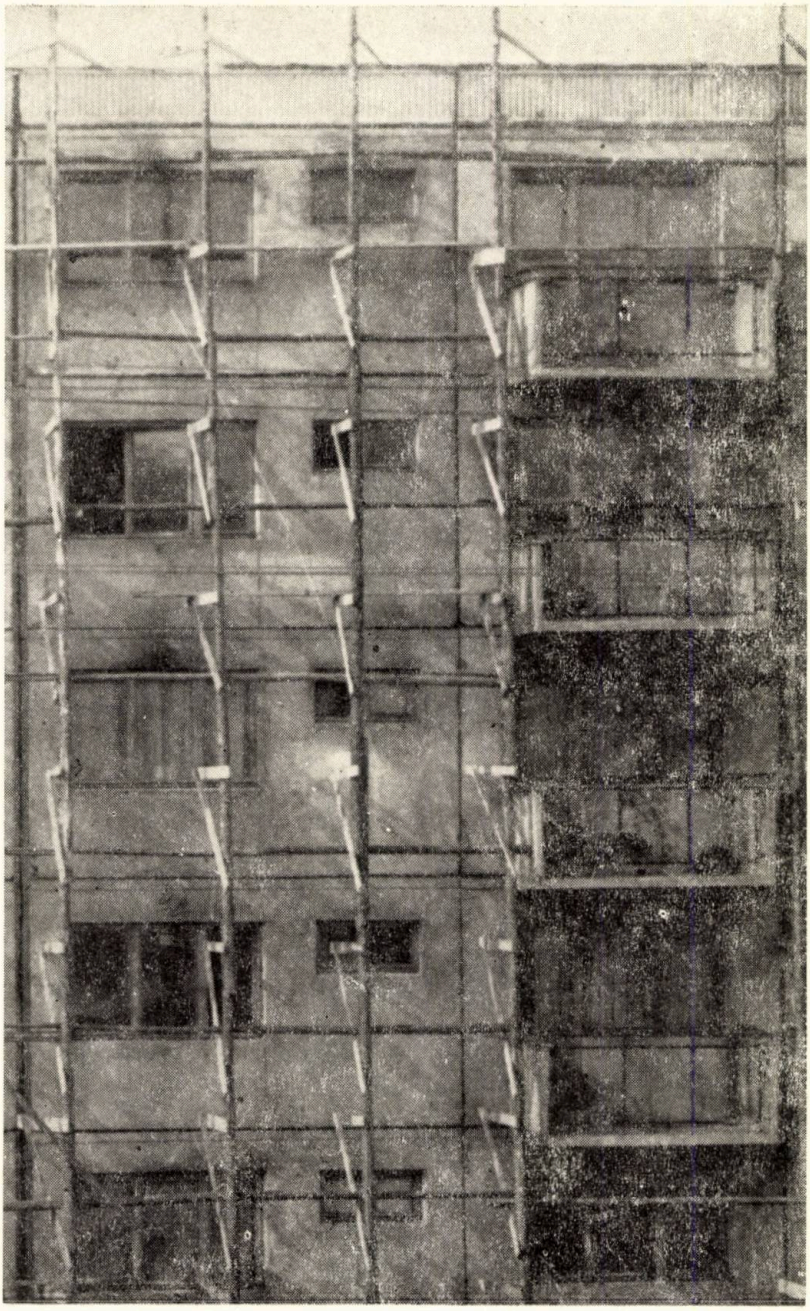


Fig. 15

Diagrams with rectilinear level curves making obvious the slope directions, the way the ground gives in and the way it consolidates in time are drown in order to show the surface of the sunken ground for the same block (Fig. 12).

9° These sinking values allow the following conclusions:

a) In C_3-D_2 the effective sinkings are much lower than the limit value of 80 mm that we find in the standards, three years after its commissioning.

b) In H_1 we found only 50 per cent of the pre-computed sinkings.

3. Photogrammetric Observations

The use of photogrammetric means in our study was intended to determine the sinkings based on the exploitation of cycles of simple photogramms, taken over with the phototheodolite.

Geophotogrammetric observations were carried out in $C_3 - D_2$.

1°. The fixed bench marks were insured by white crosses on a black background, painted on electric posts.

2° The sinking marks were of the same kind on the surface of the block.

3° The observations were carried aut from a fixed station at a distance of about 45 m with a horizontal photographing axle, by using a Huggershof phototheodolite.

4° The exploitation of the photogramms was carried out with a stereocomparator that provided the reading of shifts up to 0.002 mm. By means of the restitution operation (directly on the plates) the scales of the images on three nods with invar straps placed in the plane of the façade.

The values obtained by the average of three determinations corresponding to the readings on the stereocomparator on the three rods are: a) 1/273·5 for the normal photogramm (Fig. 13), b) 1/80·4 for the redressed photogramm (Fig. 14).

After having set the photogramm scale, several measurings were made on the stereo-comparator regarding the computing of sinkings related to the fixed bench marks for a period simultaneously analysed by geodetic methods.

5° It was found out that no satisfactory results can be obtained on a small scale. That is why the rectified photogramms were then used and the scale was increased to 1/50 in order to obtain new values, very close to the ones given by the high accuracy geometrical contouring.

6° Besides the sinking measurements determinations of errors in assembling the large prefabs were made on the same photogramms in order to find (Fig. 15 and Table 1): a) the size of the horizontal means, b) the size of the vertical means.

The data arrived at allowed the checking of the assembling accuracy and constituted a basis for checking the fulfilment of the plan according to the standards.

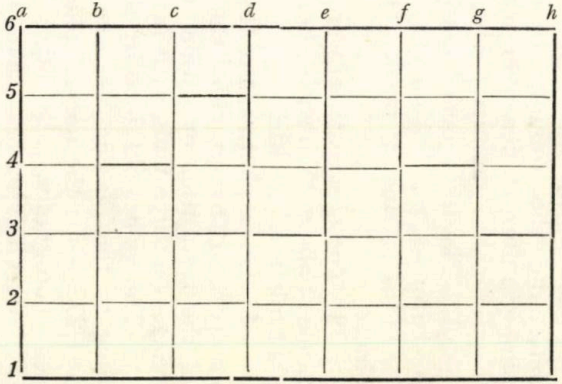
The Measures of the Joints from the Front of First Fragment of the C_3-D_2 *Blocks* (made of great blocks)

a) *The Horizontal Joints*

Position		Measures (mm)					
		Joint 1	Joint 2	Joint 3	Joint 4	Joint 5	Joint 6
a	The left	—	—	—	—	—	—
	The right	10	18	19	18	19	21
b	The left	11	16	17	15	16	17
	The right	11	18	17	14	15	18
c	The left	9	17	15	16	18	16
	The right	10	15	13	14	15	15
d	The left	11	17	18	17	18	17
	The right	10	19	20	21	20	19
e	The left	11	18	16	17	22	18
	The right	10	14	19	19	19	17
f	The left	12	18	21	17	16	18
	The right	11	17	19	21	19	21
g	The left	9	19	22	19	18	17
	The right	11	19	18	17	20	14

b) *The Vertical Joints*

Position		Measures (mm)					
		Joint *b*	Joint *c*	Joint *d*	Joint *e*	Joint *f*	Joint *g*
1	Up	11	9	14	17	10	12
	Down	—	—	—	—	—	—
2	Up	14	12	14	36	17	13
	Down	17	13	13	28	6	11
3	Up	14	14	15	20	14	17
	Down	20	8	17	24	14	12
4	Up	14	15	12	15	11	13
	Down	16	12	13	19	17	14
5	Up	23	13	25	17	20	17
	Down	11	11	10	10	21	18
6	Up	—	—	—	—	—	—
	Down	16	14	14	23	28	14



4. Conclusions

1. The watching of the sinkings in different buildings on a scientific basis provides useful data to verify the formulas of estimating the probable sinkings and to appreciate the mechanical characteristics of the grounds on which they are erected.

2. Besides the image of the sinkings in themselves and of the differential ones rendered by means of block-diagrams (very important from the point of view of the security and normal exploitation of the building), these data also have a scientific value by being useful in improving the computing methods in foundations. Moreover, by means of the loading—sinking correlation established on the basis of the observations made during the building and commissioning period, the deformation modulus and the consolidation coefficient can be determined.

3. By using the geo-topographic methods in determining the sinkings with a high accuracy, the data regarding the real collaboration between the soil and the building are furnished, the degree of harmony between the geotechnical study and the solution chosen for the foundation is made obvious and a planned commissioning is secured.

4. To obtain good results corresponding to the technical requirements necessary for scientific interpretations, a great attention must be paid in designing the supporting network (fixed bench marks), in embeding the sinking marks (moving marks), in using the apparatus and methods and in co-working with the building companies.

5. At least four fixed marks rationally spread according to the site organization must be used so that they could be kept for at least three years. The presence of a depth bench mark hightens the accuracy.

6. The moving bench marks must bee correctly embeded as far as their position is regarded in order to provide the horizontality of the pin proping the stadium. It is better to use ringed pins in order to prop the stadium regardless of its propensity.

7. With higher blocks it is very important to establish the sinkings that take place up to the moulding of the ground floor. In this case vertical rods are embeded in the foundation plate. They are covered by pipes with which the link when fixing the sinking marks is made. With H_1 this sinking represented about 10 per cent of the total value.

8. The best apparatus is Zeiss Ni 004, well as KO Ni 007 with its high efficiency, but too sensitive at vibrations inherent during the work.

9. The best surveyor's rods are those with invar straps of 3 m and 1.75 m having a double numbering. In zones with a small dimensions metallic rules may be used.

10. In the technology of observations a great stability for the apparatus must be provided as well as a convenient height constant with regard to the cycles and even the maintenance of the places while during periods of frost and than the shoes of the tripod will be placed on fixed metallic surfaces.

The length of the visas must be below 52 m, but the best limit is 20 m for which the reading on the rod is made with an accuracy of ± 0.1 mm.

11. For an accuracy of $\pm$ 0.5 mm in determining the dimensions (heights) of the dots, the use of the plates of geometrical contouring proped on at least too fixed bench marks suffices, with the possibility of checking in the office.

12. When using the approximations made in different points round the block, they must be propped on two fixed bench marks or in a circuite, including a fixed mark. The lines must be as short as possible or event the same in observation cycles and be verified with another bench mark.

13. By using the photogrammetric methods we found out that they are advantageous and efficient only in the case of taking the photogramms over at large scales (about 1/75) and very large ones (about 1/25) or of using the special photogrammetric products (rectifications, etc.).

14. By exploiting the photogramms several problems can be studied, namely: sinkings, spatial deformations of the strength framework or errors in execution.

15. For determining the sinkings a closer stop to the block is necessary, in fixed points on fixed zones and verified by high accuracy contouring.

Received the 17 XI 1969

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Roads and Bridges,
Laboratory of Topography

REFERENCES

1. Брайт П. И., Медвецкий Е. И., *Измерение осадок и деформации сооружении геодезическими методами.* М., 1959.
2. Costăchel A., *Construcţia şi calculul stabilităţii unui nou tip de reper de nivelment de precizie.* Rev. de geodezie şi org. teritoriului, 1964, *1.*
3. Cunietti M., Marazio A., *Livelazzione di precisione per la verifica di stabilita della platea di fondazione del grattacielo di Milano.*
4. * * * Normativ experimental pentru urmărirea tasărilor construcţiilor civile şi industriale. INCERC, Buc., 1961.
5. Леонтович В. Г., *Нивелирование при инженерных работах.* Геодезиздат, М., 1963.
6. Mihail D., *Aplicaţiile topografice în construcţii.* Ed. Tehn., Buc., 1962.

STUDIUL TASĂRILOR PE CALE GEODEZICĂ ŞI FOTOGRAMMETRICĂ LA UNELE BLOCURI DIN ORAŞUL IAŞI

(Rezumat)

Sînt prezentate rezultatele obţinute la studiul tasărilor unor blocuri de locuinţe de diverse tipuri, folosind observaţii de nivelment geometric de mare precizie şi unele observaţii fotogrammetrice.

Se dau elemente grafice obţinute din datele culese pe teren şi concluziile privind rezultatele cercetărilor efectuate atît pe cale geodezică cît şi pe cale fotogrammetrică.

Se fac propuneri privind îmbunătăţirea metodologiei de urmărire a comportării construcţiilor civile.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C.Z. 526

COMPENSAREA SEMIRIGUROASĂ A COORDONATELOR PUNCTELOR DE TRIANGULAŢIE, DETERMINATE PRIN METODA PUNCTELOR CVADRUPLE

DE

CALISTRU APREUTESEI, GH. GAVRILOV, EUGEN POPA, IULIAN BARBĂLATĂ
GH. NISTOR şi LUCREŢIA GAVRILOV

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Pentru ridicările geotopografice de detaliu, reţeaua punctelor de sprijin este compusă din triangulaţia de stat şi triangulaţia topografică de ordinul V, care poate fi determinată prin metodele clasice. În diferite zone însă, cu vizibilitate redusă, la determinarea punctelor din triangulaţia topografică, autorii au aplicat noua metodă a punctelor cvadruple [3], care rezolvă situaţii noi, cu caracteristici proprii de vizibilitate, deosebite faţă de celelalte metode.

2. Determinarea şi compensarea coordonatelor punctelor noi

Această lucrare studiază îndesirea punctelor de triangulaţie topografică prin metoda punctelor cvadruple, cu compensarea semiriguroasă prin procedeul reţelei de substituţie a coordonatelor astfel determinate, urmărind atît precizia rezultatelor cît şi unele concluzii privind eficienţa economică a metodei aplicate.

Determinarea punctelor noi s-a efectuat în cadrul triangulaţiei oraşului Paşcani, stabilind, în funcţie de vizibilitate, două variante a cîte patru puncte noi — punctul *1* fiind comun ambelor variante nou determinate — sprijinite pe cîte trei şi respectiv patru puncte cunoscute (fig. 1 şi 2).

Calculul coordonatelor punctelor nou determinate s-a efectuat pe baza relațiilor stabilite în cadrul fiecărei variante, utilizînd și coordonatele punctelor auxiliare T_1 și T_2 pentru varianta cu trei puncte de sprijin, precum și ale punctelor auxiliare T_3 și T_4 pentru varianta cu patru puncte de sprijin. Astfel a fost posibil să se determine valorile coordonatelor punctelor cvadruple prin metoda intersecției și a drumuirii. Poziția cea mai probabilă a punctelor nou determinate rezultă printr-o compensare riguroasă, după cum urmează:

a) În primul rînd faptul este posibil în cadrul grupului de observații condiționate, cînd atît punctele nou determinate cît și cele cunoscute trebuie staționate astfel ca elementele de bază liniare și unghiulare măsurate să permită scrierea ecuațiilor de condiție în rețea.

b) În al doilea rînd, este posibil în cadrul grupului de observații indirecte, cînd pe lîngă vizele de determinare trebuie executate un număr de observații suplimentare, care să permită scrierea ecuațiilor de observație în rețea.

Rezolvînd ecuațiile din cele două cazuri, se obține geometrizarea rețelei de triangulație și poziția cea mai probabilă a punctelor nou determinate.

Metoda punctelor cvadruple, folosită la determinarea punctelor noi din triangulația orașului Pașcani, nu permite scrierea categoriilor de ecuații amintite mai sus, datorită condițiilor reale minime de vize date către puncte cunoscute de sprijin, fapt ce face posibilă numai compensarea semiriguroasă a coordonatelor nou determinate în rețea.

În consecință, pentrul cazul de determinare a punctelor din triangulația orașului Pașcani, în condițiile menționate, s-a procedat la compensarea semiriguroasă a coordonatelor noi prin procedeul rețelei de substituție [2], care constă în înlocuirea a două sau mai multe drumuiri de ponderi diferite, printr-una singură, de pondere medie.

Continuînd studiul [4], aplicat în cazul metodelor punctelor duble și triple, a fost posibilă adaptarea metodei de compensare semiriguroasă și pentru coordonatele nou determinate prin metoda punctelor cvadruple, stabilind concluzii importante din punct de vedere practic.

În mod deosebit se remarcă faptul că metoda de compensare prin rețea de substituție, poate fi aplicată ca o compensare în grup a întregei rețele, cu toate că punctele noi au fost determinate în variante separate.

Pentru aceasta este necesară realizarea unei legături directe între două cîte două variante de determinare, fie printr-o singură viză între două puncte noi aparținînd variantelor diferite, fie utilizînd unul din punctele noi drept punct comun, determinat în două variante diferite. Această condiție este mijlocită și de faptul că punctele nou determinate sînt apropiate și deci se poate asigura în mod convenabil viza de legătură în scopul menționat. În conformitate cu aceasta s-au calculat coordonatele apropiate pentru șapte puncte noi din triangulația orașului Pașcani (fig. 3), trecînd apoi la compensarea lor în grup.

C. Apreutesei și colaboratori

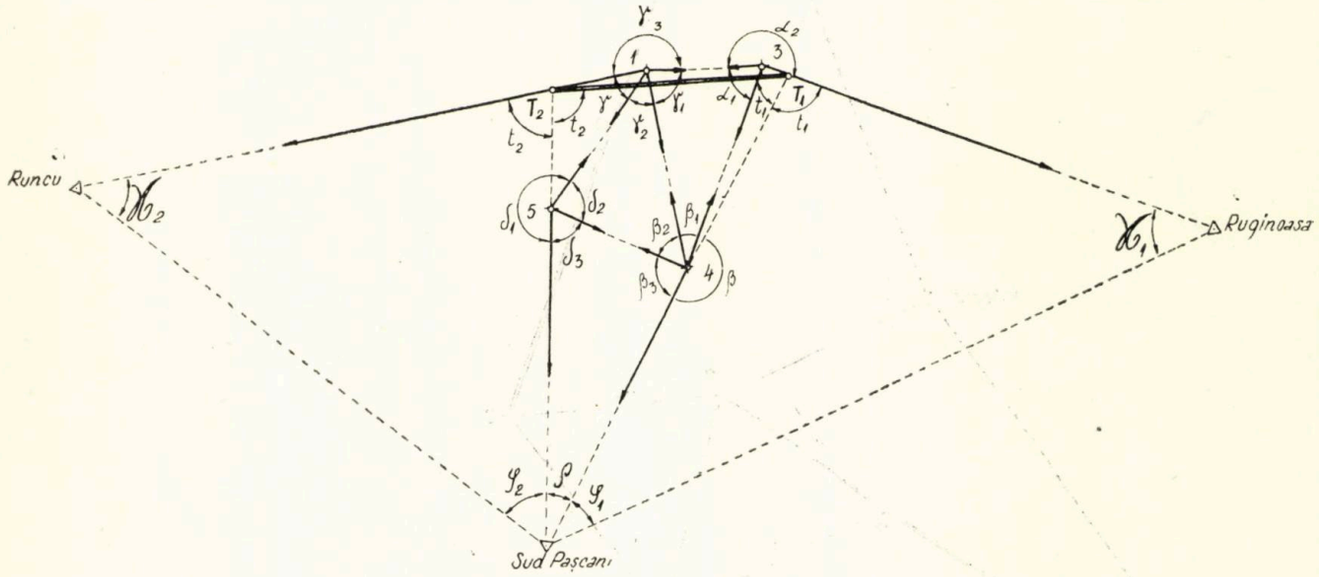


Fig. 1

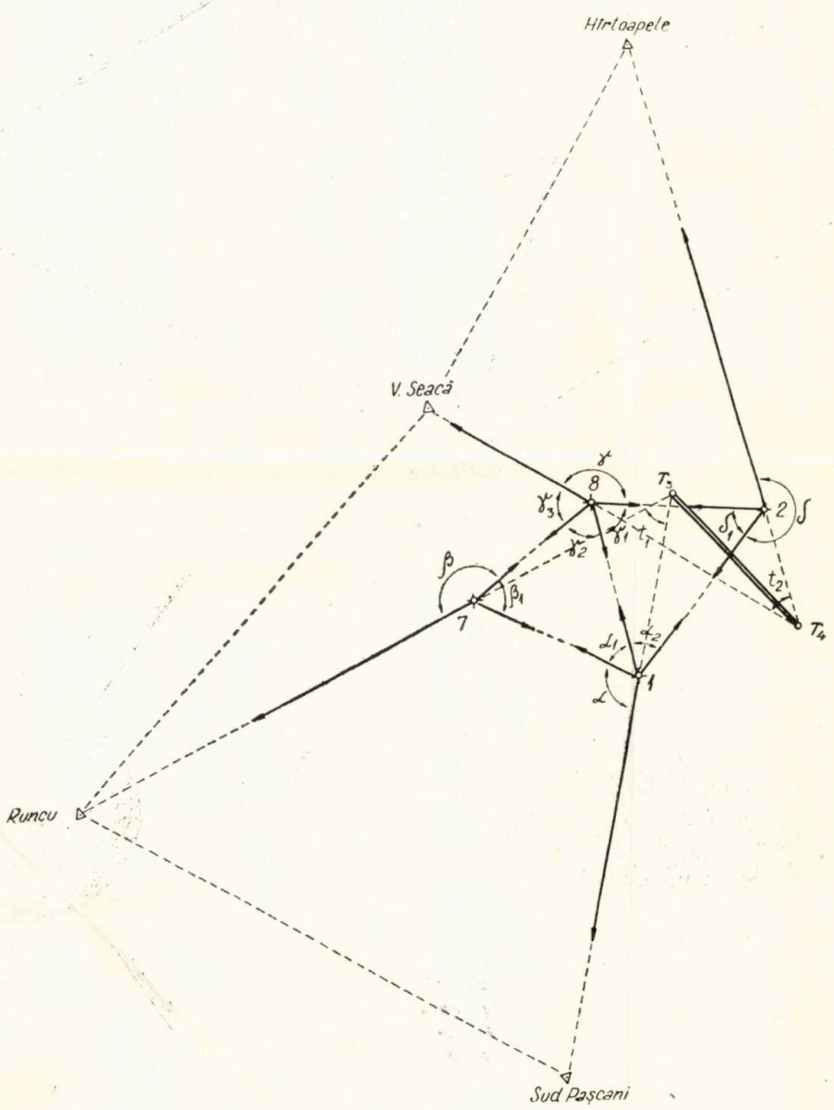


Fig. 2

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

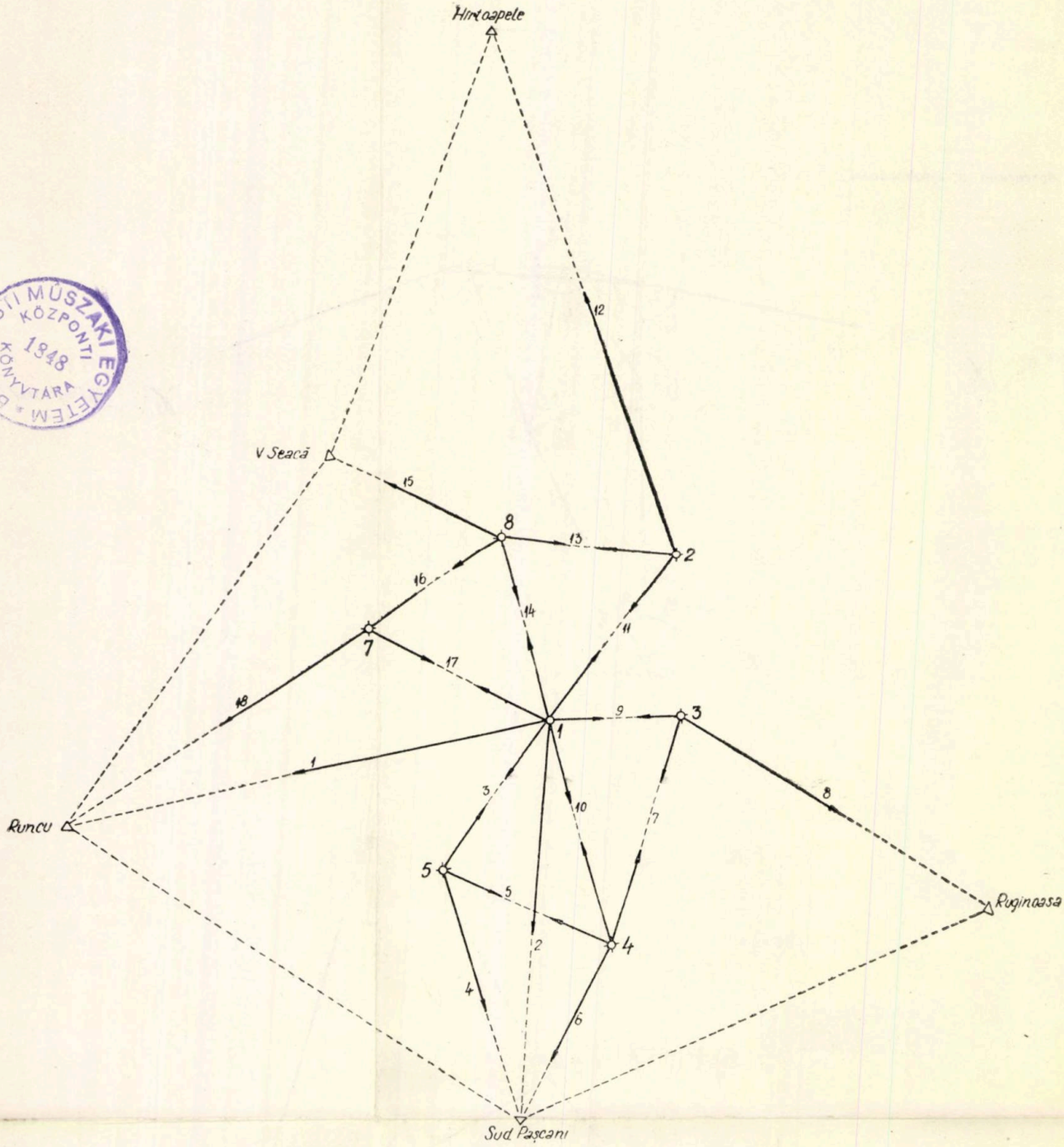


Fig. 3

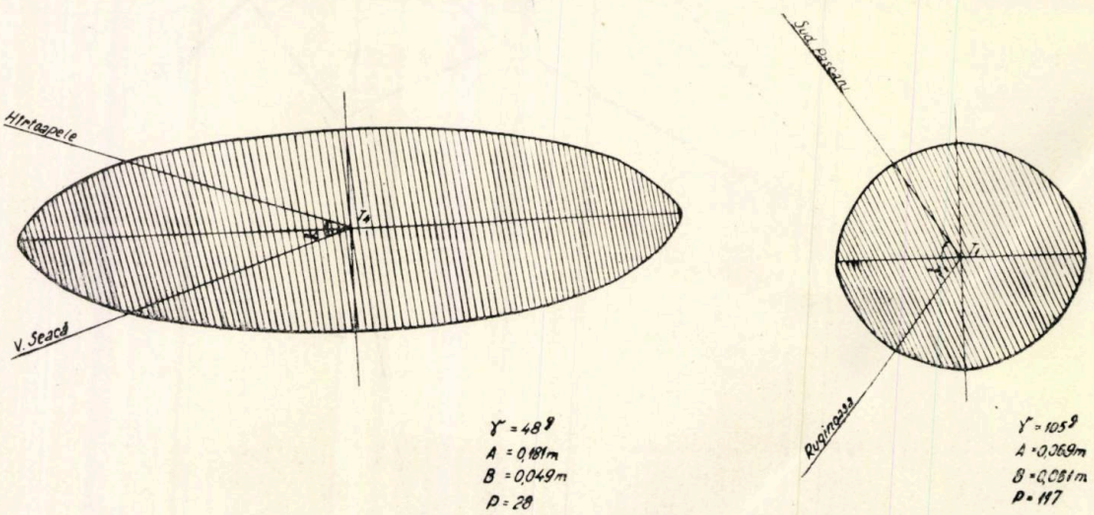


Fig. 4

Diferenţele constatate din compararea coordonatelor rezultate după compensarea prin procedeul reţelei de substituţie, cu cele obţinute după compensarea prin metoda celor mai mici pătrate, sînt tolerabile (tabelul 1). Aceste diferenţe reprezintă cantităţi neglijabile faţă de rezultatele obţinute prin compensarea riguroasă, care implică observaţii numeroase pe teren şi un ansamblu de calcule mult mai complicat.

Tabelul 1

Coordonate noi din triangulaţia oraşului Paşcani

Nr. crt.	Coordonate compensate prin metoda celor mai mici pătrate		Coordonate compensate prin metoda reţelei de substituţie		Diferenţe între coordonate cm	
	X	Y	X	Y	$\pm \partial x$	$\pm \partial y$
1	5 198,52	9 015,99	5 198,48	9 016,09	− 4	+10
2	7 091,07	10 549,52	7 090,98	10 549,61	− 9	+ 9
3	5 224,84	10 518,12	5 224,72	10 518,19	−12	+ 7
4	2 767,41	9 582,17	2 767,38	9 582,18	− 3	+ 1
5	3 636,91	7 765,11	3 636,89	7 765,23	− 2	+12
7	6 236,88	7 182,12	6 263,84	7 182,12	− 4	0
8	7 261,18	8 607,11	7 261,16	8 607,07	− 2	− 4

3. Precizia determinării coordonatelor şi eficienţa economică

În precizia determinării coordonatelor unui punct, o mare influenţă o exercită unghiul sub care se intersectează dreptele ce-l determină precum şi lungimile laturilor respective Sub acest aspect s-a determinat eroarea în poziţie pentru punctele T_1 şi T_4 — cîte unul din cele două variante — avînd în vedere diferitele condiţii în care ele au fost obţinute. Drept consecinţă, precizia este dată de semiaxele A şi B ale elipsei erorilor şi în special de greutatea P a acestei elipse.

Se observă că punctele care sînt determinate de drepte care se intersectează sub un unghi γ în jurul lui 100^g, cu lungimile laturilor aproximativ egale, au o bună determinare, elipsa erorilor căpătînd alura de cerc al erorilor. Faptul este ilustrat de punctul T_1 a cărui elipsă a erorilor are semiaxele $A = 0{,}069$ m, $B = 0{,}061$ m iar $P = 117$ (fig. 4 *a*).

Cînd dreptele de determinare se intersectează sub un unghi γ care se măreşte simţitor, iar lungimile laturilor sînt mult diferite, elipsa erorilor devine alungită, în general în lungul direcţiilor de intersectare a dreptelor. Faptul este ilustrat de punctul T_4 a cărui elipsă are elementele $A = 0{,}181$ m, $B = 0{,}049$ m şi $P = 28$ (fig. 4 *b*).

Greutatea P a elipsei erorilor caracterizează precizia în poziţie a punctului determinat (cu cît greutatea elipsei este mai mare, cu atît precizia punctului nou este mai bună). În consecinţă, la determinarea punctelor

de triangulație topografică prin metoda punctelor cvadruple, trebuie ținut seama în special ca familia de perechi de puncte T_1 și T_2 cu care se determină apoi și punctele cvadruple, să aibă o bună determinare. Nerespectarea condițiilor optime de determinare pentru aceste două puncte înseamnă obținerea lor cu o precizie redusă și implicit conduce la o determinare cu o precizie redusă și a celorlalte puncte.

Din rezultatele obținute rezultă și considerațiile privind eficiența economică a metodelor de calcul și compensare. Trebuie menționat că munca în operațiile de teren este simțitor ușurată, datorită faptului că observațiile unghiulare se efectuează numai în punctele noi.

Totodată rezultă și o economie de material lemnos întrucît în punctele de sprijin vizibile (turle, coșuri de fabrici etc.), care au coordonate definitive, nu mai este necesară construirea de semnale geodezice. În celelalte cazuri din triangulația de stat se pot viza punctele care au semnale construite, verificînd doar excentricitatea lor.

4. Concluzii

1. Metoda punctelor cvadruple se poate aplica cu succes în toate cazurile dificile de îndesire din triangulațiile urbane și cu deosebire în orice situație din triangulația topografică.

2. Faptul că observațiile azimutale se efectuează numai în punctele noi de determinat aduce o însemnată economie de forță de muncă pe teren.

3. Prin construirea semnalelor geodezice numai în punctele noi de îndesire se realizează de asemenea economii de material lemnos.

4. Executarea observațiilor azimutale nu necesită o aparatură specială și se execută conform instrucțiunilor în vigoare, folosind aparatura din tehnica actuală pentru lucrările topo-geodezice.

5. Calculul coordonatelor apropiate ca și compensarea lor se efectuează cu ajutorul unor relații simple și poate fi executat de orice calculator cu pregătire corespunzătoare.

6. Precizia determinării coordonatelor prin metoda punctelor cvadruple este egală cu precizia obținută prin aplicarea metodelor echivalente, conform instrucțiunilor tehnice în vigoare.

7. Compensarea în grup a coordonatelor noi, prin metoda rețelei de substituție, stabilește poziția cea mai probabilă a punctelor în ansamblul rețelei de sprijin, realizînd o omogenizare ponderată a canevasului pentru orice studii în ridicările topografice sau fotogrammetrice.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de drumuri și poduri,
Laboratorul de topografie

BIBLIOGRAFIE

1. Apreutesei C., Barbălată I., Tudor C., *Geodezia*. Ed. Agro-Silvică, Buc., 1962.
2. Чеботарев А. С., *Геодезия*. Геодезиздат, М. 1949.
3. Martinian O., Popescu Gr., Gavrilov Gh., Apreutesei C., Barbălată I., Gavrilov L., Lucr. şt. Inst. agron. „Ion Ionescu de la Brad", Iaşi, 1961, p. 485.
4. Apreutesei C., Gavrilov Gh., Popa E., Tarasov V., Nistor Gh., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1966, **XII(XVI)**, *3—4*, p. 459.
5. Iordan W., Eggert O., Kneissel M., *Handbuch der Vermessungskunde*. Stuttgart, 1958—1961.

COMPENSATION DEMI-RIGOUREUSE DES COORDONNÉES DES POINTS DE TRIANGULATION, DETERMINÉS PAR LA MÉTHODE DES POINTS QUADRUPLES

(Résumé)

On présente une étude concernant la compensation demirigoureuse des coordonnées des points de triangulation, déterminés par la méthode des points quadruples.

Par cette voie on obtient la position la plus probable des nouveaux points dans l'ossature et une homogénéisation pondérée du canevas.

On souligne le rendement élevé réalisé dans les opérations sur terrain et de calcul, par l'application de ces méthodes dans la triangulation topographique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C.Z. 691.324

CONTRIBUŢII LA STUDIUL COMPOZIŢIEI ŞI STRUCTURII CIMENTULUI ALUMINOS ROMÂNESC

DE

ELISABETA PĂUNEL, AURORA BORDEA, N. IORGA N., M. ALEXANDRESCU ŞI ALINA VASILIU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Din anul 1966 sortimentele de ciment din ţara noastră s-au îmbogăţit cu un nou liant special — cimentul aluminos — privit cu rezerve de către ingineri, valoros prin calităţile sale, diferite de multe alte cimenturi: mărci superioare, cu întărire rapidă, cu posibilităţi largi de a fi utilizat pe timp friguros fără măsuri speciale; este un ciment refractar şi prezintă comportări excepţionale într-o serie de medii agresive.

Odată cu începerea fabricării cimentului aluminos românesc se mai deschide şi perspectiva de realizare în ţara noastră a cimentului expansiv, atît de apreciat în străinătate în special pentru betoanele pretensionate.

Dar, pentru a valorifica satisfăcător calităţile sale excepţionale „punerea lui în operă nu admite mediocritate". (M. D u r i e z [6]). Pentru a se evita eşecurile, aşa cum s-a întîmplat la unele construcţii în străinătate [6], [16] din lipsa unei cunoaşteri satisfăcătoare a proprietăţilor acestui ciment (ceea ce a dus la hotărîri temporare de interzicere a utilizării sale), am considerat necesar să urmăm recomandaţiile prof. M. Duriez (*op. cit.*): „ar fi de dorit să se ajungă la o cunoaştere mai profundă a condiţiilor particulare (nerespectarea cărora poate duce la deteriorare); ca urmare să-l putem utiliza, fără restricţii, în toate cazurile unde este indicat".

Am început un studiu al cimentului aluminos românesc (pe o primă tranşă livrată în octombrie 1966), concretizat în patru lucrări, referitoare la compoziţia şi structura, proprietăţile fizico-mecanice [27], condiţiile de obţinere a mortarelor [10] şi a betoanelor [20], urmînd ca în continuare, în măsura în care se va produce acest ciment, să extindem studiul şi cu referire la: comportarea mortarelor şi a betoanelor în diferite medii agresive, la caracterizarea betoanelor refractare şi pentru realizarea cimentului expansiv.

2. Date asupra materiilor prime şi a procesului tehnologic pentru obţinerea cimentului aluminos românesc

Cimentul aluminos românesc a început să se fabrice la Comarnic în anul 1966 cu marca *A* 400, materiile prime fiind bauxita de Aleşd şi calcarul de la Turda în raportul $Al_2O_3/CaO = 1 \ldots 1{,}25$, fără adaosuri,

Trebuie de remarcat conţinutul mare în Fe_2O_3 şi în SiO_2 al bauxitei, ceea ce determină valori reduse pentru M_{Al} şi M_{Fe}.

Arderea se efectuează în cuptorul rotativ pînă la sinterizare.

Tabelul 1

Compoziţia chimică a meteriilor prime [1])

Componenţii examinaţi %	Bauxita	Calcarul
P.C.	13,0	43,00
SiO_2	14,0	0,31
AlO_3	60,0	1,78
Fe_2O_3	1,0	—
CaO	—	53,70
MgO	—	1,00
TiO_2	2,0	—

3. Compoziţia chimică a cimentului aluminos românesc

În tabelul 2 se prezintă compoziţia chimică a cimentului *A* 400 (livrat în tranşe) din septembrie 1966, în comparaţie cu alte cimenturi aluminoase străine şi cu cimentul silicios *PZ* 400, care a fost folosit pentru comparaţie în lucrările noastre ulterioare [27].

După datele analizei chimice[2]) rezultă că cimentul *A* 400 românesc se încadrează în condiţiile impuse prin norma internă (tabelul 2), dar faţă de cimenturile aluminoase străine chiar însăşi norma limitează un conţinut de SiO_2 prea ridicat.

Conţinutul mare în SiO_2 şi în Fe_2O_3 (ca urmare a compoziţiei bauxitei româneşti bogată în aceşti componenţi) se reflectă în mod dezavantajos asupra valorilor pe care le are $M_{Al} = Al_2O_3/SiO_2$ şi $M_{Fe} = Al_2O_3/Fe_2O_3$, care, aşa cum se ştie, atunci cînd au valori prea mici, cimenturile au R_c coborît [21] şi timpul de priză lung, ca urmare a conţinutului în CA redus. În lucrările [27], [10], [20] sînt prezentate proprietăţile fizico-mecanice ale cimentului românesc *A* 400 şi posibilităţile de realizare a mortarelor şi betoanelor cu acest ciment.

Raportul Al_2O_3/CaO (care trebuie să aibe valoarea 0,85...1,3 [16], [4] pentru ca proprietăţile cimentului aluminos să nu fie influenţate prea mult de restul compoziţiei) are în cazul cimentului aluminos românesc *A* 400 valoarea 1,33 (respectiv 1,24 după analiza fabricii), deci s-ar putea considera că se încadrează în limitele cerute.

---

[1]) Comunicată de fabrica de ciment din Comarnic.

[2]) Analizele au fost efectuate în cadrul Institutului politehnic (v. tabelul 2) şi al fabricii de ciment din Comarnic.

Tabelul 2

Compoziția chimică a cimentului aluminos românesc A 400 în comparație cu alte cimenturi aluminoase străine [17] *și cu cimentul românesc PZ 400*

	A 400*) Comarnic	*A* 400***) Comarnic	Norma internă pt. *A* 400 Comarnic	Limitele după Duriez-Lafuma (Franța)	Limitele (Anglia)	Ciment Lafarge (Anglia) 1963	Ciment „Lumnite" (S.U.A) 1963	Ciment „Citadur" (Ungaria) 1963	Ciment „Insira-Brand" (Iugoslavia) 1963	„Rolands hutte super" (Germania) 1963	*PZ* 400*)
SiO_2 [%]	11,36**)	10,90	12	10	3...6	3,84	8,44	3,72	4,96	2,88	20,23
Al_2O_3 [%]	40,06	40,80	32	40	36...42	37,42	41,20	42,14	39,31	68,62	6,44
Fe_2O_2 [%]	11,42	15,20	20	10	3...11	15,89	11,52	13,04	14,72	0,41	3,44
Fe [%]	8,044	—	—	—	3...8	—	—	—	—	—	2,41
Mn_3O_4 [%]	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07
CaO [%]	29,99	32,81	—	40	—	38,72	36,63	37,11	38,75	24,91	64,23
CaO liber [%]	1,48	—	—	abs.	—	—	—	—	—	—	3,14
MgO	4,82	—	5	—	0,2...1,5	1,62	0,88	0,72	1,08	0,48	3,33
Na_2O [%]	0,055	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,504
K_2O [%]	0,379	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,708
SO_3[%]	0,196	—	—	—	—	0,09	0,08	1,76	1,76	0,09	2,116
Al_2O_3/CaO_2	1,33	1,24									
$M_{Al} = Al_2O_3/SiO_2$	3,52	3,74									
$M_{Fe} = Al_2O_3/Fe_2O_3$	3,50	2,68									

*) Analiza chimică efectuată în laboratorul de chimie generală al Institutului politehnic din Iași, de către Aurora Bordea Ana Tarhon, Elena Ștefănescu și Alina Vasiliu.

**) SiO_2 + insolubile = 18,66%,
reziduu insolubil = 11,36%,
solubile = 7,30%.

***) Rezultatele analizei comunicate de fabrica Comarnic.

Indicele de hidraulicitate

$$i = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO + MgO}$$

are, la cimentul *A* 400, valoarea 1,8; acest fapt este un indiciu că cimentul respectiv n-ar putea să aibă rezistenţe chimice satisfăcătoare decît îmbunătăţindu-se reţeta de fabricaţie [3]).

Valoarea pH-ului s-a determinat pe ciment proaspăt folosind hîrtie indicator şi prin măsurători cu electrodul de sticlă; s-au obţinut rezultatele indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

Valorile pH-u'ui cimentului aluminos şi silicios românesc

Metoda de determinare	Ciment	
	A 400	*PZ* 400
Cu hîrtie indicator	10,5	12,0
Cu electrod de sticlă	10,7	12,1

Valoarea pH-ului, mai mică la cimentul aluminos decît la cimentul silicios (*PZ* 400), este o consecinţă a faptului că în timpul hidratării $Ca(OH)_2$ liberat, în cantitate mult mai mică decît în cazul cimentului silicios, după cum se ştie, intră în reacţie cu $Al(OH)_3$.

Lipsa de $Ca(OH)_2$ liber conferă cimenturilor aluminoase rezistenţe chimice recunoscute ca fiind superioare celor ale cimenturilor silicioase.

pH-ul cimentului aluminos scade în timp [14], putînd ajunge la valoarea 6, ca urmare a procesului de carbonatare a $Ca(OH)_2$ liber. Acest fenomen este accelerat la suprafaţa pietrei de ciment (prin contactul direct cu CO_2), fiind cu atît mai pronunţat cu cît piatra este mai poroasă.

Prin circulare, în unele ţări, cimentul aluminos a fost interzis la beton armat [4] tocmai ca urmare a lipsei de $Ca(OH)_2$, care în betonul armat cu ciment silicios se ştie că joacă un rol de protecţie a armăturii.

În cazul cimentului aluminos se afirmă [6] că prezenţa $Al(OH)_3$ în stare gelică are proprietatea de a realiza o protecţie optimă a armăturii.

---

[3]) După V i c a t este necesar ca $i > 1$.

4. Examenul compoziției mineralogice și a structurii cimentului aluminos românesc

Cimentul aluminos românesc a fost supus unor examene roentgenografice și la microscopul electronic[4]).

Rezultatele determinărilor roentgenografice referitoare la cimentul *A* 400 sînt prezentate în tabelele 4...6 iar în tabelul 7 este redată compoziția cimentului silicios RIM, care s-a folosit în lucrările ulterioare [27], [10], [20]. Nu s-a putut stabili decît prezența acelor componenți la care li s-au găsit în literatură caracteristicile necesare.

De asemenea, la examenul microscopic s-au putut identifica numai componenții pentru care s-a găsit literatura necesară identificării lor prin comparație; asupra prezenței unor componenți există încă îndoială.

Tabelul 4

Componenții mineralogici, identificați prin raze X, din cimentul A400 românesc nehidratat, după 9 luni de la fabricare

Nr. crt.	*I*	*d/n* Å	C_2AS		CA		βC_2A		C_3A		C_5A_3		CF	
			I	*d/n* Å	*I*	*d/n* Å	*I*	*d/n* Å	*I*	*d/n* Å	*I*	*d/n* Å	*I*	*/n* Å
1	fs	4,562												
2	s	3,025	m	3,03										
3	p	2,869	fs	2,85										
4	fs	2,729						2,74		2,70				
5	s	2,539	s	2,54		2,52								2,52
6	fs	2,437				2,41						2,44		
7	m	2,189	fs	2,19				2,19				2,20		
8	m	2,127												
9	m	2,047	m	2,02										
10	p	1,940	s	1,92						1,91		1,94		
11	fs	1,887	s	1,87										
12	fs	1,827	s	1,82										
13	p	1,775	m	1,75										
14	fs	1,727												
15	m	1,574								1,56				
16	m	1,518				1,52								1,51
17	s	1,487												
18	m	1,426												
19	s	1,338								1,34				

p — puternic, *s* — slab, *m* — mijlociu, *fs* — foarte slab.

[4]) Pentru examenul röentgenografic s-a folosit aparatul de raze X, TUR—60 M, cu anticatodă de cupru, filtru de nichel, cu timp de expunere 10 ore. Aparatul aparține laboratorului de mineralogie al Universității „Al. I. Cuza", Iași.

Pentru examenul microscopic s-a folosit microscopul electronic TESLA—BG 242 A, care aparține laboratorului de bacteriologie al Institutului medico-farmaceutic din Iași.

Tabelul 5

Componenții mineralogici, identificați prin raze X, din piatra de ciment A 400 românesc după 8 luni de hidratare; (A/C optim, temperatură normală)

Nr. crt.	I	d/n Å	CA	C_5A	C_4AH_7		C_2AH_8		C_2AH_5		C_2AH_6		$Al(OH)_3$		C_4S_3H foshagit?	
			d/n Å	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å
1	fs	3,727			p	3,72			p	3,73			fs	3,70		
2	p	2,872					m	2,86	m	2,87	m	2,86			p	2,92
3	s	2,487	2,52				s	2,48	m	2,49	m	2,48	m	2,48	m	2,48
4	s	2,423	2,41	2,44	s	2,42	s	2,42								
5	s	2,215		2,20			s	2,22			m	2,22				
6	s	2,097			m	2,10	m	2,10			s	2,06	m	2,07	fs	2,09
7	s	2,007									s	2,02	m	1,99	fs	1,99
8	m	1,959		1,94	s	1,94	s	1,965			s	1,97			fs	1,95
9	m	1,815											m	1,81	fs	1,82
10	m	1,753											m	1,76	p	1,74
11	m	1,681							m	1,67					fs	1,66
12	p	1,575											s	1,566	fs	1,57
13	p	1,523	1,52													
14	m	1,430														

p — puternic, s — slab, m — mijlociu, fs — foarte slab.

Tabelul 6

Componenți mineralogici identificați prin raze X, din piatra de ciment A 400 românesc, după 8 luni de hidratare, în condiții nefavorabile ($A/C = 0{,}36$, $t = 80°C$).

Nr. crt.	I	d/n Å	C_2AH_8		$Al(OH)_3$		C_4S_3H foshagit?	
			I	d/n Å	I	d/n Å	I	d/n Å
1	p	2,876	m	2,86				
2	fs	2,727	s	2,72	s	2,73	fs	2,68
3	fs	2,589						
4	s	2,375	s	2,36	p	2,37	fs	2,33
5	fs	2,259	s	2,24	s	2,248	fs	2,25
6	s	2,161	s	2,15	m	2,153	m	2,16
7	m	2,097	m	2,10			fs	2,09
8	s	2,032			s	2,04	fs	1,99
9	p	1,771			m	1,747	m	1,77
10	m	1,626			fs	1,639	s	1,63
11	m	1,563			fs	1,552	fs	1,55
12	m	1,520					fs	1,52
13	fs	1,472					s	1,47
14	fs	1,445						
15	fs	1,427			s	1,424	s	1,42
16	fs	1,398			fs	1,401	fs	1,39
17	m	1,376			fs	1,380	fs	1,36
18	fs	1,355			s	1,360	fs	1,35
19	s	1,321			fs	1,316	fs	1,32
20	m	1,255			fs	1,284	s	1,26

p — puternic, s — slab, m — mijlociu, fs — foarte slab.

Tabelul 7

Componenții mineralogici, identificați prin raze X, din cimentul RIM nehidratat, după 5 luni de la fabricare

Nr. crt.	I	d/n Å	Ghips		C_3S	γC_2S	C_3A	C_4AF
			I	d/n Å	d/n Å	d/n Å	d/n Å	d/n Å
1	s	3,039	p	3,074		3,02		
2	p	2,746	fs	2,790	2,74	2,74	2,70	2,78
3	s	2,531						
4	fs	2,302	fs	2,294				
5	p	2,192	m	2,213	2,20			
6	fs	2,097	p	2,075				
7	s	1,972	fs	1,993				
8	m	1,919				1,91	1,91	
9	s	1,846						
10	p	1,765	m	1,774				
11	s	1,739						1,70
12	m	1,673						
13	fs	1,573	s	1,580				
14	s	1,483						
15	fs	1,454	fs	1,455				1,45
16	fs	1,429	s	1,433				
17	fs	1,381	fs	1,399				1,39
18	s	1,342	m	1,338				
19	s	1,316	m	1,324				
20	s	1,299	fs	1,300				
21	m	1,265	s	1,275				
22	s	1,233	m	1,231				
23	fs	1,197	m	1,201				
24	m	1,165						
25	m	1,117	fs	1,121				
26	s	1,106	m	1,085				

p — puternic, m — mijlociu, s — slab, fs — foarte slab.

Gehlenitul considerăm că l-am întîlnit în toate etapele, de la cimentul proaspăt pînă la cel întărit, în toate condițiile de preparare a pastei și de hidratare (favorabile și nefavorabile).

C_4AH și CSH considerăm că au fost întîlnite în toate fazele hidratate, inclusiv în tratamentele necorespunzătoare pentru cimentul aluminos (adică la tratare cu apă fierbinte sau încălzit la 80 °C).

CAH, destul de dificil de identificat, considerăm că l-am întîlnit în piatra de ciment tratată în condiții normale, în vîrstă de 5 zile; în piatra de ciment realizată cu $A/C = 0{,}36$ s-a întîlnit la proba în vîrstă de 6 zile; nu s-a găsit în piatra de ciment supusă tratamentului termic.

În fig. 1...9 sînt reprezentate imagini ale cimentului A 400, în diferite condiții, observate la microscopul electronic (× 9000).

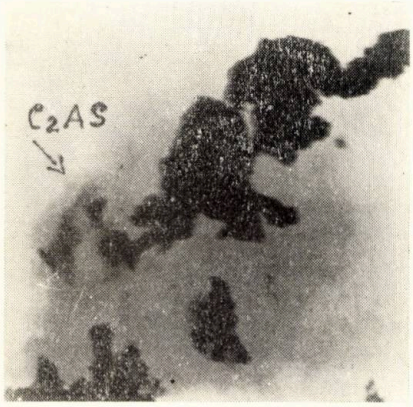


Fig. 1. — C_2AS — ciment nehidratat, după două luni de la fabricare; examinat în stare de pulbere. Identificat după [29].

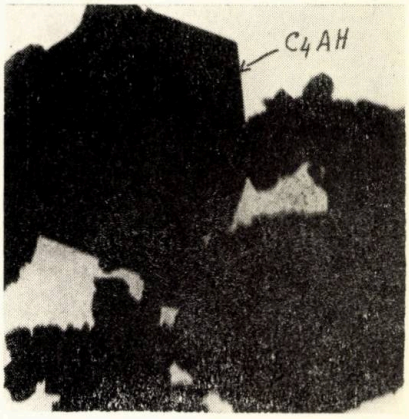


Fig. 2. — C_4AH — ciment proaspăt+ apă la temperatura normală, suspensie $5^0/_{00}$; examinat după 20 min de contact cu apa. Identificat după [30]...[32]

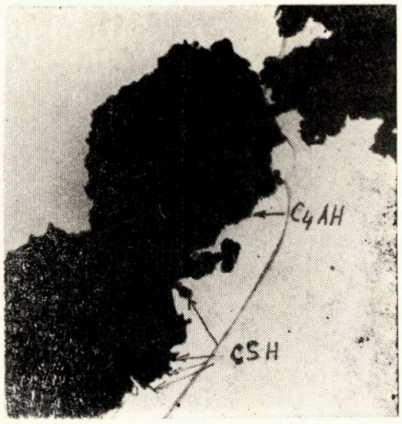


Fig. 3. — C_4AH; CSH—ciment proaspăt + apă la temperatura normală, suspensie $5_0/_{00}$; examinat după 20 min de contact cu apa. Identificat după [30] ... [32].

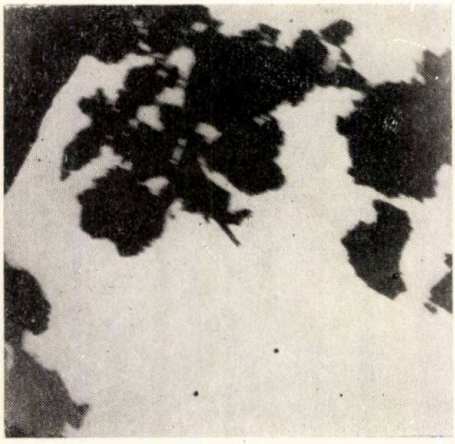


Fig. 4. — CAH — ciment proaspăt + apă la temperatura normală, suspensie 5‰ ; examinat după 2 ore de contact cu apa. Identificat după [30] ... [32].

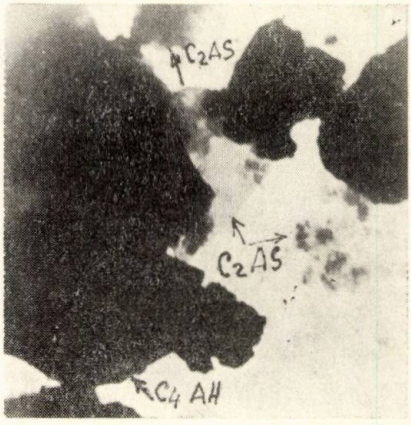


Fig. 5. — C_2AH — ciment prospăt + apă fierbinte (condiții nefavorabile de hidratare), suspensie 5‰ ; examinat după 3 ore de la realizarea suspensiei. Identificat după [29].

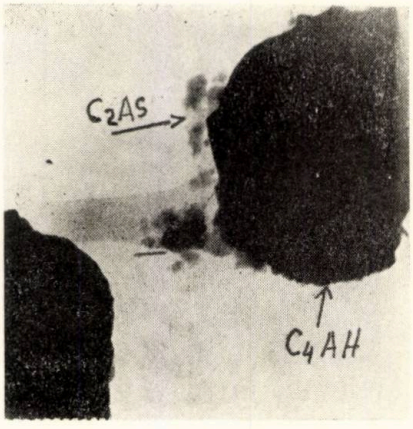


Fig. 6. — C_2ASH ; C_4AH — ciment proaspăt + apă fierbinte (condiții nefavorabile de hidratare), suspensie 5‰ ; examinat după 3 ore de la realizarea suspensiei. Identificat după [29] ... [32].

Fig. 7. — Componenți cu fețe curbe sau cu aspect sferic — ciment proaspăt + apă fierbinte (condiții nefavorabile de hidratare), suspensie 5‰; examinat după 7 ore de la realizarea suspensiei.

Fig. 8. — CSH — ciment întărit timp de 11 zile în condiții normale (*A/C* redus, temperatură normală), apoi adus în stare de pulbere; examinat după 1 oră de la realizarea suspensiei 5‰. Identificat după [30] ... [32].

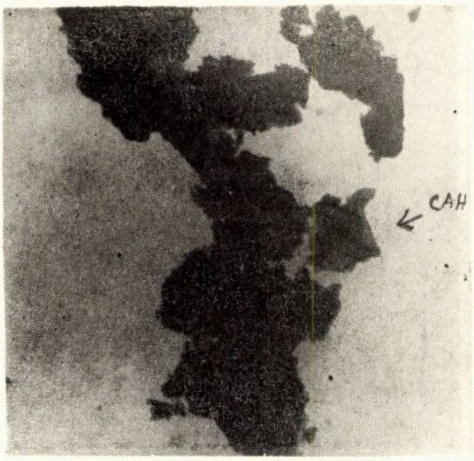


Fig. 9 — CAH — ciment întărit timp de 11 zile în condiții normale (*A/C* redus, temperatură normală), apoi adus în stare de pulbere; examinat în stare de pulbere. Identificat după [30] ... [32].

5. Concluzii

Extinderea studiului pe noi probe, pe bază de noi rețete, cît și pe probe la intervale mai mari de la începerea hidratării, ne va permite să precizăm aprecierile pe care le facem în prezenta lucrare și să tragem concluzii în vederea ridicării calității cimentului aluminos românesc și a cunoașterii condițiilor optime de lucru pe șantier cu acest ciment.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de fundații și materiale,
Laboratorul de materiale de construcții

BIBLIOGRAFIE

1. Neville A.M., *A Study of Deterioration of Structural Concrete Made with High-alumicement.* The Inst. of Civil Engng. Proc., 1963, **V**, *25*, pp. 287–323.
2. Alègre R., *Recherches sur l'aluminate tetracalcique hidrate hexagonal.* Rev. Mat. Fr., 1952, *566*, pp. 301–314.
3. Alègre R., Terrier P., *La microscopie du clinker au centre d'études des liants hydrauliques.* Rev. Mat. Fr., 1957, *501.*
4. Biczök I., *Coroziunea și protecția betonului.* Buc., 1965.
5. Ceaușescu O., *Metodă rapidă de determinare a* Ca, Mg *și* SO_4 *din gips.* Rev. de chimie, 1966, **17**, *2*, p. 106.
6. Duriez M., Arrambide J., *Nouveau Traité de Matériaux de Construction.* Dunod, Paris, 1962.
7. Forest J., *Contribution à la connaissance des ciments liés par l'acide orthophosphorique et à l'étude de certains phosphates d'aluminium.* Rev. Mat. Fr., 1964, *581*, pp. 31–44.
8. Gille F., *Elektronen mikroskopische Untersuchungen an hydratisierten Zementen.* Zement u. Beton, 1959, **16**, S. 21–24.
9. Oblojan G., *Metode de cercetare a solului.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1964.
10. Grigorescu R., Păunel El., Caraman C., Sofronie Ecat., *Contribuțiuni la studiul mortarelor cu ciment aluminos românesc.* Comun. ses. șt. Inst. polit. Iași, 28–30 sept. 1967.
11. Idorn C. M., *Die Geschichte der Betontechnik durchs Mikroskop gesehen.* Zement u. Beton, 1960, **18**, S. 1–11.
12. Kurazyk H.G., *Elektronenmikroskopische therochemische Untersuchungen über die Hydratation der Calciumsilikate* $3CaO.SiO_2$ *und* $2CaO.SiO_2$ *und den Einfluss von Calciumchlorid und Gips auf Hydratationsvorgang.* Tonindustrie Zeitung u. keramische Rundschau, 1960, **24**, S. 585–592.
13. Kyrela A., *Reducerea timpului de analiză la talc și steatit prin determinarea complexometrică a oxidului de calciu și oxidului de magneziu.* Rev. Chimie, 1966, **2**, p. 109.
14. Kupzog E., *Der pH-Wert von hydratisierten Calciumaluminaten und Tonerdezement.* Tonindustrie Zeitung u. keramische Rundschau, 1966, *4.*
15. Lavanont F., *Contributions à l'étude de quelques aluminates de calcium hydratés.* Rev. Mat. Fr., 1965, *592, 593, 595–597.*
16. Lafuma H., *Liants hydrauliques.* Dunod, Paris, 1965.
17. Lea T.M., *The Chemistry of Cement and Concrete.* London.
18. Lehmann H., *Reaktion bei der Orhärtung von Tonerdezementen.* Tonindustrie Zeitung u. keramische Rundschau, 1963, *2*, S. 29.
19. Михеев М., *Рентгенометрический определитель минералов.* М., 1959.
20. Păunel El., *Contribuții la studiul betoanelor de ciment aluminos românesc.* Bul. Inst. polit. Iași. 1968, **XIV(XVIII)**, *3–4*, pp. 673–680.
21. Solacolu Ș., *Chimia fizică a silicaților tehnici.* Ed. Tehn., Buc., 1957.

22. Strassen H., *Über die chemische Beschafenheit der Hydratationsprodukte des Zemente.* Zement u. Beton, 1959, **16**, S. 399.
23. Terrier P., *Examens au microscope de pâtes de ciment portland.* Rev. Mat. Fr., 1964, *384*, pp. 129—137.
24. Terrier P., *Sur l'application des méthodes minéralogiques.* Rev. Mat. Fr., 1967, *618*, pp. 79—96; Ibid., 1967, *619*, pp. 123—140.
25. Trojer F., *Beitrag zur Kenntnis intermediarer Phasen bei der Hydratation der Zement — Klinkerminerale.* Zement u. Beton, 1964, **29**, S. 1—5.
26. Trojer F., *Zement und Beton von Mineralogen gesehen.* Zement u. Beton., 1963, **25**, S. 5—11.
27. Vasilescu Fl., Păunel El., Sofronie Ecat., Grigorescu P., Caraman C., *Contribuții la studiul proprietăților fizico-mecanice ale cimentului aluminos românesc.* Comun. ses. șt. Inst. polit. Iași, 28—30 sept. 1967.
28. * * * *Analiza chimică a cimentului portland.* STAS 226-59.
29. * * * Rev. Mat. Fr., 1966, *612*, p. 339.
30. * * * Caiet selectiv Mat. Constr., 1967, **7**, pp. 391—397.
31. * * * Zement u. Beton, 1959, *16*.
32. * * * Zement, Kalk, Gips, 1966, *9*, S. 407.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA COMPOSITION ET DE LA STRUCTURE DU CIMENT ALUMINEUX ROUMAIN

(Résumé)

On étudie la composition chimique et minéralogique par examen roentgenographique et à l'aide de la microscopie électronique.

Les résultats obtenus ont permis de faire nombre d'appréciations sur la composition et a structure de ce ciment qui est encore dans l'étape d'expérimentation.

Explication des figures

Fig. 1. — C_2AS — ciment nonhydraté, deux mois après sa fabrication; examiné à l'état de poudre. Identifié selon [29].

Fig. 2. — C_4AH — ciment frais et eau à température normale, suspension $5^0/_{00}$; examiné après 20 min de contact avec l'eau. Identifié selon [30] ... [32].

Fig. 3. — C_4AH; CSH — ciment frais et eau à température normale, suspension $5^0/_{00}$; examiné après 20 min de contact avec l'eau. Identifié selon [30] ... [32].

Fig. 4. — CAH — ciment frais et eau à temperature normale, suspension $5^0/_{00}$; examiné après 2 heures de contact avec l'eau. Identifié selon [30] ... [32].

Fig. 5. — C_2ASH; C_4AH — ciment frais et eau chaude (conditions défavorables de hydratation), suspension $5^0/_{00}$; examiné 3 heures après la réalisation de la suspension. Identifié selon [29].

Fig. 6. — C_2ASH; C_4AH — ciment frais et eau chaude (conditions défavorables de hydratation), suspension $5^0/_{00}$; examiné 3 heures après la réalisation de la suspension. Identifié selon [29]...[32].

Fig. 7. — Composantes qui ont l'aspect sphérique — ciment frais et eau chaude (conditions défavorables de hydratation), suspension $5^0/_{00}$; examiné 7 heures après la réalisation de la suspension.

Fig. 8. — CSH — ciment durci pendant 11 jours dans des conditions normales (*A/C* réduit, température normale), ensuite porté à l'état de poudre; examiné une heure après la réalisation de la suspension $5^0/_{00}$. Identifié selon [30] ... [32].

Fig. 9. — CAH — ciment durci pendant 11 jours dans des conditions normales (*A/C* réduit, température normale), ensuite porté à l'état de poudre; examiné à l'état de poudre. Identifié selon [30] ... [32].

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA V
CONSTRUCŢII. HIDROTEHNICĂ

C. Z. 691.53; 691.327

INFLUENŢA ADAOSULUI DE TRICOSAL ŞI DODECANOL ASUPRA UNOR PROPRIETĂŢI ALE MORTARELOR ŞI BETOANELOR

DE

C. BRANIŞTE, ELENA BOTEZ şi ELENA CORLĂŢEANU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

În practica construcţiilor se urmăreşte obţinerea de mortare şi betoane cu rezistenţe mecanice ridicate dar în acelaş timp şi compacte, pentru a reduce permeabilitatea la apă şi ca urmare a mări rezistenţa la gelivitate.

Compactitatea betonului depinde de forma şi natura agregatului şi de natura cimentului. În ceea ce priveşte agregatele se recomandă să aibă granulele rotunjite şi nu colţuroase, plate, deoarece granulele de dimensiuni mari şi cu suprafeţele pronunţat plate exercită un efect nefavorabil asupra compactităţii betonului, stratificîndu-se, iar în ceea ce priveşte granulometria, trebuie să corespundă unei curbe granulometrice continue, situată în zona optimă.

Părţile fine, pînă la 7 mm, deci nisipul, trebuie să reprezinte circa 50% din amestec, iar fracţiunea de granule de agregate de dimensiuni maxime se va limita pe cît posibil.

În cazul agregatelor spălate, componentul inert, sub 0,2 mm, se găseşte în cantităţi reduse, de aceea se recomandă includerea în proporţie de 3 ... 5% a unor particule fine din alte materiale cum ar fi trassul, sgure măcinate, praf de piatră, în scopul de a completa fracţiunea de agregat sub 0,2 mm.

În ceea ce priveşte conţinutul în ciment trebuie să fie suficient de bogat, încît toate golurile dintre granulele de agregat să fie umplute cu pastă de ciment şi totodată granulele de agregat să fie învelite cu peliculă de pastă de ciment, iar raportul A/C să fie cît mai redus dar capabil să asigure o bună prelucrare a betonului la punerea în operă prin vibrare. Pe lîngă conţinutul optim de ciment, pentru a asigura o bună compactizare a structurii pietrei de ciment, liantul trebuie să conţină componenţi mineralogici cu aluminiu în cantitate suficientă, pentru ca în timpul prizei şi întăririi betonului să se formeze hidroxid de aluminiu şi hidroaluminaţi de calciu, care duc la mărirea cantităţii de gel şi cristale din beton; în acest mod betonul devine impermeabil faţă de apă. Ţinînd seama de aceste consideraţii, pentru reducerea permeabilităţii la apă a mortarelor şi betoanelor se folosesc adaosuri de compactizare, ca de exemplu tricosalul. Tricosalul este o soluţie ce conţine : 15% clorură de calciu, 5% clorură de aluminiu, 0,5% acid clorhidric ($\rho = 1{,}19$) şi 79,5% apă. Prin intermediul acestui adaos se introduce în beton clorură

de calciu și de aluminiu, care reacționează chimic cu hidroxidul de calciu liber din betonul întărit, formînd hidroxid de aluminiu și hidroaluminați de calciu, care compactează betonul.

În cele ce urmează se studiază influența tricosalului și a amestecului de tricosal și dodecanol asupra mortarelor pe bază de ciment silicios.

2. Metoda de lucru

S-a preparat soluția de tricosal din care s-au realizat soluții diluate de 5%, 7% și 10% tricosal cu care s-a lucrat adăugîndu-se 8; 11,2; 16 cm^3 la apa de amestecare a mortarului. Dodecanolul a fost amestecat cu alcool etilic, pentru mărirea solubilității în apă, și s-au preparat soluții de 0,5%; 1%; 1,5% și 2% care au fost amestecate cu soluțiile de tricosal de 5%; 7% și 10%. Acest amestec de soluții a fost de asemenea adăugat la apa de amestecare dodecanolul fiind raportat la greutatea cimentului.

Inițial s-au confecționat cuburi de mortar 1 : 3 fără adaos, cu latura de 7,07 cm, care au constituit proba martor. După aceea s-au confecționat cuburi de mortar cu adaos de tricosal (5%; 7% și 10%)pentru a se constata influența exercitată de tricosal asupra rezistențelor mecanice ale mortarului, a permeabilității și gelivității în raport cu proba martor. Pentru a se urmări influența exercitată de amestecuri de tricosal și dodecanol asupra acelorași constante s-au confecționat cuburi de mortar cu adaos de 5%; 7% și 10% tricosal și s-a variat adaosul de dodecanol între 0,5 și 2% pentru fiecare procent de adaos de tricosal. Probele au fost confecționate cu ciment silicios *P*500, cu caracteristicile tehnice menționate în tabelul 1. Analizele chimice s-au efectuat în conformitate cu STAS 226-49 iar caracteristicile mecanice au fost interpretate pe baza STAS 227-49.

Tabelul 1

Caracteristicile tehnice ale cimentului P500

Ciment *P*500													
Caracteristici chimice					Caracteristici mecanice								
Conținutul în MgO %	Conținutul în C_2S %	Pierderi la calcinare %	Substanțe insolubile Hcl %	Conținutul de zgură granulată %	Priza		Constanta de volum		Rezistențe mecanice				Reziduu pe sita cu 4900 ochi/cm^2
					începe după	sfîrșește după	pe turte	pe inele cu ace Le Chatelier	τ_{tr} kg/cm^2		τ_c kgf/cm^2		
									7 zile	28 zile	7 zile	28 zile	
2,40	2,28	1,02	0,92	—	4h17′	7h32′	bună	2 m/m	24,3	29,2	350	542	9

Din datele tabelului 1 reiese că cimentul folosit este fără adaos și corespunde mărcii *P*500 avînd $\sigma_c = 542$ kgf/cm^2 după 28 zile de

Tabelul 2

Stabilirea rezistenţelor mecanice, permeabilităţii şi comportării la gelivitate a mortarelor cu adaos de 5% tricosal şi adaos de dodecanol

Denumirea probei	Dozaj			Priza			Adaos		σ_c kgf/cm²		σ_{tr} kgf/cm²		Permeabilitatea %	Gelivitatea			
	Ciment P500 g	Nisip normal g	Apa de amestec ml	Raport A/C	Început	Sfîrşit	Tricosal %	Dodecanol %	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile		Greutatea epruvetei după gelivitate g	Greutatea iniţială g	Pierderea în greutate %	Pierderea rezistenţei la compresiune %
Martor	500	1 500	160	0,32	$4^h17'$	$7^h32'$	—	—	350	542	28	30	6,18	756	798	5,20	6,56
T_5	500	1 500	160	0,32	$3^h08'$	$6^h28'$	5	—	395	563	30	34	5,93	785,15	788	0,36	4,98
$T_5d_{0,5}$	500	1 500	160	0,32	$2^h60'$	$6^h38'$	5	0,5	385	519	21	24	5,17	786,035	796,52	1,32	4,98
T_5d_1	500	1 500	160	0,32	$2^h53'$	$6^h21'$	5	1	368	517	23	26	4,73	779,50	792,40	1,63	3,87
$T_5d_{1\,5}$	500	1 500	160	0,32	$2^h48'$	$6^h41'$	5	1,5	206	309	24	25	4,60	774	785	1,40	2,36
T_5d_2	500	1 500	160	0,32	$2^h44'$	$6^h17'$	5	2	185	278	25	30	4,36	789,375	795	0,33	0,427

Tabelul 3

Stabilirea rezistenţelor mecanice, permeabilităţii şi comportării la gelivitate a mortarelor cu adaos de 7% tricosal şi adaos de dodecanol

Denumirea probei	Dozaj			Priza			Adaos		σ_c kgf/cm²		σ_{tr} kgf/cm²		Permeabilitatea %	Gelivitatea			
	Ciment P500 g	Nisip normal g	Apa de amestec ml	Raport A/C	Început	Sfîrşit	Tricosal %	Dodecanol %	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile		Greutatea epruvetei după gelivitate g	Greutatea iniţială g	Pierderea în greutate %	Pierderea rezistenţei la compresiune %
Martor	500	1 500	160	0,32	$4^h17'$	$7^h32'$	—	—	350	542	28	30	6,18	756	798	5,20	6,56
T_7	500	1 500	160	0,32	$2^h18'$	$5^h13'$	7	—	386	566	26	29	4,86	789,37	812	3,33	4,85
$T_7d_{0,5}$	500	1 500	160	0,32	$2^h03'$	$5^h30'$	7	0,5	393	583	27	33	4,69	795,75	822	3,19	4,72
T_7d_1	500	1 500	160	0,32	$2^h25'$	$5^h08'$	7	1	373	544	23	30	4,62	786	802,63	1,99	4,80
$T_7d_{1\,5}$	500	1 500	160	0,32	$2^h13'$	$5^h48'$	7	1,5	355	515	21	25	4,47	767,50	791,25	1,340	4,53
T_7d_2	500	1 500	170	0,32	$2^h55'$	5^h	7	2	309	453	18	24	4,33	777,75	788,50	1,37	6,90

Tabelul 4

Stabilirea rezistenţelor mecanice, permeabilităţii şi comportării la gelivitate a mortarelor cu adaos de 10% tricosal şi adaos de dodecanol

Denumirea probei	Dozaj			Priza		Adaos		σ_c kgf/cm²		σ_{tr} kgf/cm²		Permeabilitatea %	Gelivitatea			
	Ciment P500 g	Nisip normal g	Apa de amestec ml	Raport A/C	Început	Sfîrşit	Tricosol %	Dodecanol %	7 zile	28 zile	7 zile	28 zile		Greutatea epruvetei după gelivitate g	Greutatea iniţială g	Pierderea în greutate %	Pierderea rezistenţei la compresiune %
Martor	500	1 500	160	0,32	$4^h17'$	$7^h32'$	—	—	350	542	28	30	6,18	756	798	5,20	6,56
T_{10}	500	1 500	160	0,32	$1^h58'$	$5^h15'$	10	—	416	564	37	45	4,83	742,30	761,50	2,52	4,68
$T_{10}d_{0,5}$	500	1 500	160	0,32	$1^h20'$	$5^h33'$	10	0,5	386	572	34	37	4,77	737,15	754,75	2,34	4,70
$T_{10}d_1$	500	1 500	160	0,32	$1^h18'$	$5^h13'$	10	1	332	580	26	34	4,58	736	761	2,16	4,22
$T_{10}d_{1,5}$	500	1 500	160	0,32	$1^h50'$	$5^h07'$	10	1,5	464	588	27	36	4,46	727,50	749,50	2,00	4,50
$T_{10}d_2$	500	1 500	160	0,32	$1^h47'$	$5^h18'$	10	2	352	527	23,30	29	4,13	724,50	749,75	3,38	7,54

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
1848

întărire şi σ_{tr}=29,2 kgf/cm^2 ; timpul de priză este cel normal, începe după 4^{h}17' şi se termină după 7^{h}32.'

3. Rezultate experimentale

Cu cimentul *P*500, avînd caracteristicile indicate în tabelul 1, s-au confecţionat probe în vederea determinării influenţei adaosului de tricosal şi dodecanol asupra rezistenţelor mecanice, permeabilităţii şi gelivităţii. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 2.

Rezultatele consemnate în tabel au fost obţinute menţinînd constant adaosul de 5% tricosal şi variind adaosul de dodecanol de la 0,5 la 2%. Se constată că procentul optim de adaos de dodecanol este de 1% pentru care rezistenţele mecanice ale mortarului rămîn ridicate (σ_c = =517 kgf/cm^2 şi σ_{tr}=26 kgf/cm^2) însă inferioare probei martor ; permeabilitatea este mai scăzută şi anume 4,73%, faţă de cea a probei martor −6,18%.

De asemenea mortarul are şi o bună rezistenţă la gelivitate, deoarece pierderea în greutate a probelor după 25 cicluri este de 1,63%, iar scăderea rezistenţei mecanice la compresiune este de 3,87%, or în literatura de specialitate se indică drept valori aceeptabile pînă la 5% pentru pierderea în greutate şi pînă la 25% pentru diminuarea rezistenţelor mecanice. Scăderea rezistenţelor mecanice, la mortarul cu adaos de dodecanol, se explică prin faptul că dodecanolul are rol aditiv, antrenînd aerul. Se poate obţine o permeabilitate ceva mai scăzută atunci cînd se adaogă 2% dodecanol însă rezistenţele scad sub limita admisibilă. De aceea se admite că la dozajul 1 : 3, adaosul de 5% tricosal raportat la apa de amestecare şi 1% dodecanol raportat la ciment, conferă mortarului o bună impermeabilitate şi o rezistenţă la gelivitate satisfăcătoare. În ceea ce priveşte priza mortarului aceasta are loc într-un timp mai scurt atunci cînd se adaugă tricosal şi dodecanol, ceea ce confirmă acţiunea tricosalului. Astfel de mortare se pot folosi la lucrările de iarnă şi la lucrările cu umiditate ridicată.

În continuare s-a trecut la studiul mortarelor cu adaos de 7% tricosal, proporţia de dodecanol fiind cuprinsă între 0,5 şi 2%. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 3.

Datele din tabelul 3, care se referă la rezistenţa la compresiune şi tracţiune, la permeabilitate şi gelivitate, sînt obţinute în aceleaşi condiţii ca şi cele din tabelul 2, cu excepţia faptului că proporţia de tricosal raportată la apa de amestecare este de 7%. Probele care corespund din punct de vedere a rezistenţelor mecanice, permeabilităţii precum şi a gelivităţii sînt cele cu adaos de 7% tricosal şi 1,5% dodecanol raportat la ciment. Şi în acest caz se poate mări procentul de dodecanol pînă la 2% în favoarea impermeabilităţii, dar în detrimentul rezistenţelor mecanice.

Comparativ cu datele din tabelul 2 rezistenţele la compresiune ale mortarului cu adaos de 7% tricosal sînt mai ridicate, fapt ce dovedeşte că tricosalul este un accelerator al procesului de întărire şi contribuie la

întărirea rapidă a mortarelor şi betoanelor conferindu-le rezistenţe mecanice ridicate; începutul prizei se menţine la aceleaşi valori.

Pentru a observa dacă procentul mai ridicat de tricosal şi adaosul de dodecanol între limitele de 0,5% ... 2% acţionează ca un accelerator al procesului de întărire, s-a trecut la confecţionarea probelor cu adaos de 10% tricosal. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 4.

Într-adevăr, dacă la mortarul 1 : 3 se adaogă 10% tricosal şi 1,5% dodecanol rezistenţa la compresiune este mai ridicată faţă de cazul cînd se adaugă 7% tricosal şi 1,5% dodecanol, fapt care dovedeşte că tricosalul este un accelerator al procesului de întărire a mortarelor şi betoanelor. Totuşi o proporţie care depăşeşte 10% tricosal nu aduce o îmbunătăţire a impermeabilităţii şi a gelivităţii mortarelor şi betoanelor, deoarece permeabilitatea rămîne aproape la aceleaşi valori ca şi în cazul adaosului de 7% tricosal, iar gelivitatea se încadrează în limitele admise, scăderea în greutate nu depăşeşte 5% iar rezistenţa la compresiune nu scade mai mult decît 25%; începutul prizei are loc într-un timp mai scurt.

Adaosul de tricosal şi dodecanol acţionează favorabil în mortare şi betoane în sensul că tricosalul este un accelerator al procesului de întărire şi contribuie la îngroşarea rapidă a mortarelor şi betoanelor deoarece clorura de calciu şi clorura de aluminiu din compoziţia tricosalului reacţionează cu componenţii mineralogici din ciment formînd hidraţi complecşi de calciu şi aluminiu care măresc rezistenţa şi compactitatea pietrei de ciment, iar dodecanolul acţionează ca antrenor de aer contribuind la ameliorarea lucrabilităţii betonului; de asemenea creşte şi rezistenţa la gelivitate, deoarece se micşorează raportul A/C.

4. Concluzii

1. Prin adaosul de tricosal şi dodecanol la mortare pe bază de ciment silicios ($P500$) piatra de ciment capătă proprietăţi bune la permeabilitate şi gelivitate, iar lucrabilitatea mortarului la un raport $A/C=0{,}32$ (redus), se ameliorează.

Pentru ca amestecul să aibe rezistenţe mecanice ridicate, o bună impermeabilitate şi să fie rezistent la gelivitate,

a) la un adaos de 5% tricosal, procentul optim de dodecanol este de 1%;

b) la un adaos de 7% tricosal, procentul optim de dodecanol este de 1,5%;

c) la un adaos de 10% tricosal, procentul optim de dodecanol este de 1,5%.

2. Adaosul de tricosal face mortarele impermeabile, după cum se menţionează şi în literatura de specialitate; în lucrarea de faţă, pe lîngă tricosal s-a adăugat şi dodecanol, care deşi are drept efect o mică scădere a rezistenţei la compresiune, prezintă însă avantajele următoare:

a) Dodecanolul fiind un aditiv antrenor de aer, mortarul devine mai lucrabil, la un raport $A/C = 0{,}32$.

b) Rezistenţa la gelivitate se îmbunătăţeşte atît faţă de proba martor cît şi faţă de proba cu adaos numai de tricosal.

c) Pentru obţinerea unui mortar cu rezistenţa la compresiune ridicată, impermeabil la apă şi rezistent la gelivitate, adaosul optim de tricosal este de 10% raportat la apa de amestecare şi adaosul de dodecanol de 1,5% ($\sigma_c = 588$ kgf/cm^2, $\sigma_{tr} = 36$ kgf/cm^2, pentru gelivitate, pierderea în greutate după 25 cicluri de îngheţ şi dezgheţ este de 2,80% şi scăderea rezistenţei la compresiune este de 4,50%).

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de fundaţii şi materiale,
Laboratorul de materiale de construcţii

BIBLIOGRAFIE

1. Trinker B. D., *Creşterea în timp a rezistenţei mortarelor şi betoanelor prin adăugarea substanţelor superficial active şi a electroliţilor.* Cercetări betoane şi mortare, I.D.T., Buc., 1959, pp. 81—123, (trad. din l. rusă)
2. Iakub I.A., *Mărirea compactităţii betoanelor şi mortarelor cu adaos de tricosal.* Cercetări betoane şi mortare, I.D.T., Buc., pp. 123—220, (trad. din l. rusă)
3 Hütter, *Adaosuri pentru betoane.* Rapoarte ştiinţifice, seria II-a, Construcţii, caietul nr. *6*, Ed. Tehn. Buc., 1959, pp. 1—37, (trad. din l. germană).
4. Venaut M., *Influenţa acceleratorilor şi a întîrzietorilor (de priză) asupra anumitor proprietăţi ale cimenturilor.* Caiet selectiv „Materiale de construcţii", 1966, *8*, pp. 429—449, (trad. din l. franceză).
5. Duriez M., *Aditivi ai betonului, utilizarea lor raţională în tehnica construcţiilor.* Caiet selectiv „Materiale de construcţii", 1966, *8*,pp. 453—460, (trad. din l. franceză).
6. Albrecht W., Revue des Matériaux de Construction, 1964, *582*, p. 93.
7. Birger-Warris, Revue des Matériaux de Construction, 1965, *598 — 599*; Idem., 1962, *500*.
8. Moran T., J. of the Amer. Concrete Inst., 1954, **26**, *2*.
9. * * * *Aditiv pentru betoane.* STAS 5 586—57/H_{30}.

L'INFLUENCE DES ADJUVANTS TRICOSAL ET DODÉCANOL SUR LES PROPRIÉTÉS DES MORTIERS ET DES BÉTONS

(Résumé)

On présente les recherches de laboratoire concernant les mortiers et les bétons ayant des adjuvants comme le tricosal et le tricosal—dodécanol.

Les performances en ce qui concerne les résistances mécaniques, le haut degré d'imperméabilité à l'eau et la bonne résistance aux cycles gel—dégel répétés, recommandent les mortiers et les bétons à base de tricosal et tricosal—dodécanol, à être utilisés comme revêtements routiers.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECȚIA VI

INDUSTRIE UȘOARĂ

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ VI

ЛЕГКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION VI

LIGHT INDUSTRY ENGINEERING

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VI
INDUSTRIE UŞOARĂ

УДК 677.01

ИССЛЕДОВАИИЕ ИЗГИБОУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАЩЕВЫХ ТКАНЕЙ

И. С. ГАЛЫК и Б. А. СЕМАК

1. Установлено, что показатель изгибоустойчивости тканей является не только весьма чувствительным критерием оценки внутриструктурных изменений, происходящих в волокнах, пряже и тканях в процессе их выработки, отделки, хранения и особенно эксплуатации, но он широко применяется и для сравнительной характеристики механических свойств новых видов материалов.

В данной работе мы задались целью дать сравнительную характеристику изгибоустойчивости различных по компанентному составу целлюлозно-полиэфирных тканей, а также выяснить, какое влияние на этот показатель оказывает вид водоупорной отделки тканей. Исследованию подвергались ткани, характеристика которых приведена в таблице 1. В качестве объекта исследования были использованы ткани сравнимой структуры, выработанные по основе и утку из пряжи толщиной 14,9 текс х2. Водоотталкивающая отделка тканей была произведена по следующим режимам (г/л):

Рецепт *1*: 50%-ная эмульсия ГКЖ—94—60, катализатор АДЭ—3——0,15.

Рецепт *2*: хромолан — 40, уротропин — 4.

Рецепт *3*: 65%-ная эмульсия, изононилсилазана — 30.

Ткани, обработанные по режимам *1* и *3*, с целью проявления гидрофобного эффекта подвергались термофиксации при температуре 150°...160° в течении 8 мин. Гидрофобный эффект на тканях, обработанных по рецепту *2*, проявляется в процессе обычной сушки.

Изгибоустойчивость тканей определялась на приборе МИТ-3 системы ЦНИХБИ по следующей методике; исследованию подвергались полоски тканей по основе шириной 10 мм при предварительной нагрузке 3 кгс. Критерием оценки изгибоустойчивости служило количество циклов, необходимых для полного разрушения образца. Чтобы исключить влияние колебаний плотности была расчитана приведенная изгибоустойчивость в цик-

лах на одну нить. Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке. Наряду с показателем изгибоустойчивости для сравнения механических свойств исследуемых тканей использовались также показатели расчетной прочности на разрыв [1].

2. Сопоставление данных таблицы и кривых рисунка показывает, что величина изгибоустойчивости тканей определяется главным образом их компонентным составом. Установлено, что по мере увеличения процентного содержания полиэфирного волокна и снижения хлопкового в смешанных

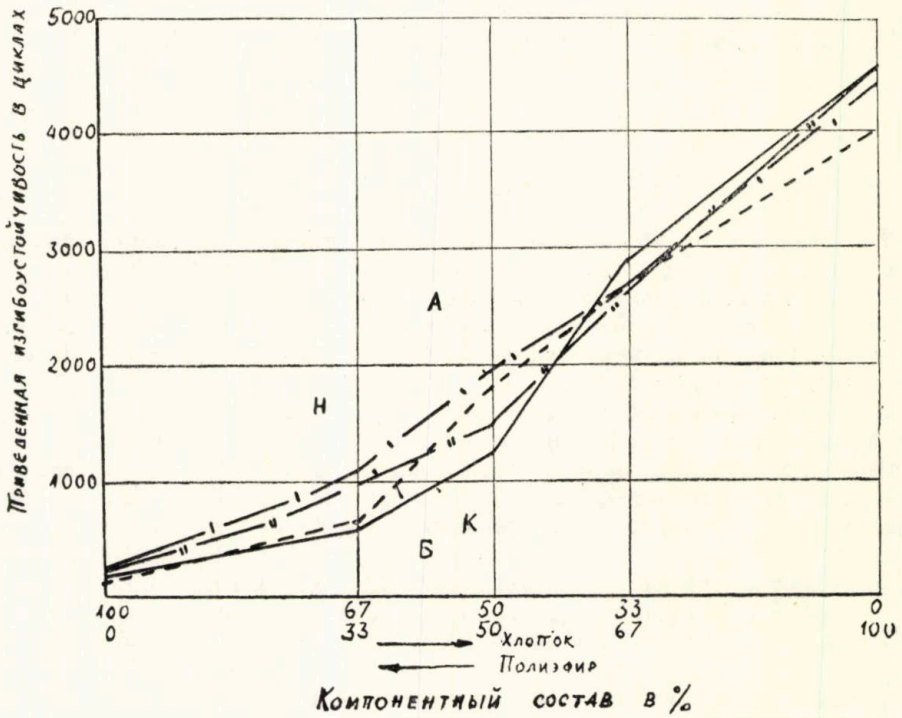


Рис. 1. — Зависимости изгибоустойчивости тканей в циклах от их компонентного состава и вида отделки. *К* — окрашение образцы, *А* — окрашение с отделкой ГКЖ — 94, *Б* — окрашение с отделкой хромоланом, *Н* — окрашение с отделкой склазаном.

тканях происходит резкое увеличение их изгибоустойчивости. Так, например, если приведенная изгибоустойчивость чистохлопковой ткани варианта *5*-к составляет 50 циклов, а ткани с содержанием 50% полиэфирного волокна (вариант *3*-к) 1 231 циклов, то чистополиефирной ткани (вариант *1*-к) соответственно 4 498 циклов, т. е. последняя обладает изгибоустойчивостью в 90 раз больше по сравнению с первой.

Таблица 1

Характеристика показателей строения, изгибоустойчивости и прочности исследуемых тканей

Шифо образцов	Иаименование такани и вид ее отделки	Компонентный состав ткани %	Толщина ткани мм	Масса 1 м² в г	Плотность-число нитей на 10 см снова	уток	Общее заполнение ткани %	Изгибо-устойчивость циклах	Приведенная изгибо-устойчивость на 1 нить циклюх	Приведенная прочность г/нить
1—К	Саржа плащевая 2 × 1		0,324	212,2	390	243	95,43	175425	4498	970,2
1—А	Та же с отделкой ГКЖ—94	100 полиэфирного	0 327	210,4	383	245	94,79	172100	4412	918,4
1—Б	Та же, с отделкой хромоланом	волокна	0,310	203,7	390	242	95,43	156700	4017	944,0
1—Н	Та же, с отделкой силазаном		0,360	207,9	384	240	94,77	174785	4481	963,0
12—К	Саржа плащевая 2 × 1 окрашеная		0,325	202,1	400	236	95,15	114883	2866	634,0
12—А	Та же, с отделкой ГКЖ—94	67 полиэфирного волокна	0,332	205,1	404	236	95,57	108133	2703	602,1
12—Б	Та же, с отделкой хромоланом	33 хлопкового	0,328	204,9	396	240	94,78	107953	2699	629,0
12—И	Та же, с отделкой силазаном		0,365	203,4	391	236	94,21	106310	2658	665,2
3—К	Саржа плащевая 2 × 1 окрашеная		0,326	192,0	403	226	94,09	49259	1231	517,4
3—А	Та же, с отделкой ГКЖ—94	50 полиэфирного волокна	0,333	103,3	396	230	93,40	77068	1927	499,0
3—Б	Та же, с отделкой хромоланом	50 хлопкового	0,330	198,8	393	240	93,39	70830	1771	486,3
3—Н	Та же, с отделкой силазаном		0,368	195 2	390	230	93,05	59130	1478	558,1
4—К	Саржа плащевая 2 × 1 окрашеная		0,319	186,7	407	238	94,58	24850	621	532,9
4—А	Та же, с отделкой ГКЖ—94	33 полиэфирного волокна	0,329	190,7	398	242	93,57	43111	1083	418,1
4—Б	Та же, с отделкой хромоланом	67 хлопкового	0,330	191,4	396	234	93,30	26700	668	381,8
4—Н	Та же, с отделкой силазаном		0,350	186,0	392	236	92,94	38440	970	568,3
5—К	Саржа плащевая 2 × 1 окрашеная		0,340	193,0	405	234	93,81	2000	50	508,9
5—А	Та же, с отделкой ГКЖ—94	100 хлопкового волокна	0,344	197,1	392	240	92,62	3398	86	457,6
5—Б	Та же, с отделкой хромоланом		0,348	197,8	396	243	93,13	799	17	415,1
5—Н	Та же, с отделкой силазаном		0,347	191,2	388	236	92,06	2497	63,2	594,3

Если сравнивать показатели расчетной прочности на разрыв указанных тканей то видно, что приведенная прочность чистополиэфирных тканей всего лишь около 2 раз выше по сравнению с чистохлопковыми. Более того, ткани содержащие в своем составе 67% хлопка и 33% полиэфирного волокна, характеризуются прочностью заметно ниже, чем аналогичные чистохлопковые ткани.

Такой различный характер изменения показателей изгибоустойчивости и прочности исследуемых тканей в зависимости от их компонентного состава следует объяснить не только различиями строения и свойств используемых в них волокон, но особенностями воздействий прикладываемых усилий к этим тканям в процессе их изгиба и растяжения. С другой стороны, высокая изгибоустойчивость тканей с преобладающим вложением полиэфирного волокна показывает их преимущества по сравнению с хлопковыми и подчеркивает целесообразность и необходимость их использования в тех изделиях, в износе которых важную ролъ играет устойчивость к изгибам.

Как известно, в последние годы все более широкое применение получают плащевые ткани из смеси полиэфирно-целлюлозных волокон, для отделки которых используются различные водоотталкивающие препараты. В этой связи известный интерес представляет выяснение влияния указанных водоупорных обработок на физико-механические свойства этих тканей. Из анализа данных таблицы и сопоставления кривых рисунка видно, что исследуемые пропитки по разному влияют на показатели изгибоустойчивости и прочности тканей, причем характер этого воздействия, с одной стороны, определяется компонентным составом тканей, а с другой — химической природой самих препаратов. Что же касается влияния вида отделки на показатель изгибоустойчивости тканей, то, как видно из данных таблицы, оно ощутимо заметно только на чистохлопковых тканях, а также в тканях с преобладающим содержанием хлопкового волокна в смеске. На изгибоустойчивость чистополиэфирных тканей и тканей с большим процентным содержанием полиэфирного волокна вид водоупорной отделки по применяемым рецептам заметного влияния не оказывает. Влияние вида водоупорной отделки на изгибоустойчивость тканей особенно отчетливо заметна на примере чистохлопковых тканей. Так, например, при отделке их препаратом ГКЖ—94 изгибоустойчивость повышается на 70%,препаратом изононилсилазаном на 25%, а в случае применениях хромолана она снижается на 60%. Подобная зависимость хотя и менее выражена справедлива также и для тканей с содержанием 33 и 50% полиэфирного волокна. Повышение изгибоустойчивости тканей и особенно чистохлопковых в результате отделки препаратами ГКЖ—94 и изононилсилазаном проихсодит за счет того, что указанные эмульсии (типа ,,масло-вода'') не только уменьшают жесткость и повышают упругость тканей, но и являются своего рода смазочными материалами как для внутриструктурных элементов волокна, так и для самих волокон и пряжи. Этому процессу способствует также нейтральная (ГКЖ—94) и слабощелочная (изононилсилазан) среда пропиточной ванны.

3. Резкое снижение изгибоустойчивости чистохлопковых тканей, в случае применения хромолана, следует объяснить явновыраженным кислым характером среды (pH = 4) пропиточной ванны, к которой чувствительны целлюлозные волокна. Это подтверждается и тем, что по мере уменьшения содержания хлопка в смешанных тканях интенсивность снижения изгибоустойчивости этих тканей при отделке хромоланом резко снижается.

Вследствие компактной и плотной упаковки макромолекул полиэфирных волокон проникновение внутрь их структуры маслоподобных эмульсий затруднено и они располагаются преимущественно на поверхности волокон в виде пленок, обеспечивая этим получение высокого гидрофобного эффекта, но не оказывая заметного влияния на показатели изгибоустойчивости тканей из этих волокон. Подобно изменениям изгибоустойчивостии, в результате водоупорных отделок изменяются также показатели расчетной прочности. Правда, однозначной связи между характером изменения изгибоустойчивости и прочности в результате указанных отделок не установлено.

Поступила в 20 XII 1969

Львовского торгово-экономического института, Львов, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукин Г. Н., Соловьев, А. Н., *Текстильное материаловедение.* Ч. **III**, Изд. „Легкая индустрия", 1967.

STUDIUL STABILITĂŢII LA ÎNDOIRE A ŢESĂTURILOR

(Rezumat)

Se cercetează comparativ elementele ce caracterizează stabilitatea la îndoire a ţesăturilor, pentru diferite conţinuturi în polieter-celuloză. Se explică de asemenea influenţa exercitată de procesul de finisare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VI
INDUSTRIE UŞOARĂ

Ç. Z. 677.024

CONTRIBUŢII LA ANALIZA CANETĂRII PE MAŞINA „SCHLAFHORST"

DE

D. LIUŢE, R. IVITZ şi A. IVÁNYI

1. Introducere

În cadrul procesului tehnologic de ţesere, operaţia de canetare joacă un rol important deoarece de calitatea canetelor depinde atît randamentul războaielor de ţesut, cît şi calitatea produsului obţinut. Desigur tipul maşinii folosite pentru obţinerea canetei are un rol important, dar pe una şi aceeaşi maşină se pot obţine canete cu caracteristici diferite prin reglarea diferită a maşinii de canetat. Un parametru foarte des modificat este tensiunea firului în timpul canetării care influenţează direct asupra densităţii de înfăşurare şi lungimii firului înfăşurat pe canetă. Dar tensiunile mari, deşi asigură lungimi mari de fir înfăşurat pe canetă, înrăutăţesc caracteristicile fizico-mecanice ale firelor, mărind numărul de ruperi atît la canetare cît şi la ţesere. Prin urmare, devine importantă găsirea unei tensiuni de canetare optimă, care să asigure o lungime mare de fir înfăşurată pe canete, un număr mic de ruperi la ţesere şi păstrarea în cît mai mare măsură a caracteristicilor firului.

2. Elemente teoretice

Drept indicator pentru analiza gradului de ocupare de către fir a volumului canetei la diferite tensiuni, se va folosi coeficientul de umplere a înfăşurării, care indică raportul între volumul firului şi volumul total analizat. Pentru analiză a fost ales tocmai coeficientul de umplere, deoarece aşa cum arată şi alţi cercetători [3], densitatea de înfăşurare nu reflectă fidel gradul de ocupare al unui volum de către fir şi nici starea sa de tensionare. De exemplu, două fire cu densităţi proprii diferite, la acelaşi grad de ocupare a volumului cercetat, vor avea densităţi de înfăşurare

diferite, deși coeficientul de umplere este același. Desigur, pot exista situații cînd densitățile de înfășurare a două fire cu densități proprii diferite să fie aceleași, deși gradul de ocupare a formatului este diferit.

Pînă în prezent, coeficientul de umplere a fost stabilit mai cu seamă pentru formate cu înfășurare paralelă [1], [3], [6], unde spirele nu se încrucișează. De asemenea se cunoaște relația de calcul a acestuia pentru înfășurarea în cruce ce se obține pe mașinile de canetat de tip „Hacoba" [4], unde numărul de straturi înfășurate pe o anumită lungime a canetei poate fi calculat după schema cinematică a mașinii.

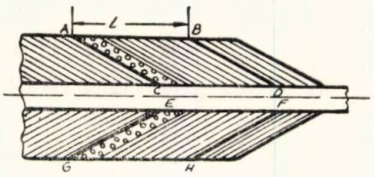


Fig. 1

La mașina de canetat „Schlafhorst", unde conducătorul de fir înaintează în funcție de contactul între canetă și discul palpator, numărul de straturi nu mai poate fi calculat după schema cinematică a mașinii, și de aceea forma relației de calcul a coeficientului umplerii va fi diferită. Stabilirea relației pentru acest caz se va face pornind de la elementele din fig. 1, care reprezintă o canetă secționată cu un plan axial.

Se separă din această canetă o zonă $ABCDEFGH$ care are volumul total V_1 și volumul firului înfășurat V_2. Conform definiției coeficientul de umplere η va fi raportul volumelor V_1 și V_2 adică:

$$(1) \qquad \eta = \frac{V_2}{V_1} = \frac{S_2' \pi D_m / \cos\alpha_m}{S_1 \pi D_m} = \frac{S_2'}{S_1 \cos\alpha_m} = \frac{S_2}{S_1},$$

în care S_2' reprezintă suprafața totală a spirelor secționate, dacă acestea ar fi așezate paralel, S_2 — suprafața totală în planul de secțiune a spirelor înclinate, S_1 — suprafața totală, D_m — diametrul mediu al canetei, α_m — unghiul mediu de înclinare al spirelor.

Întrucît suprafețele celor două patrulatere $ABCD$ și $EFGH$ sînt egale, se va calcula coeficientul de umplere numai pentru suprafața $ABCD$, urmînd a se calcula suprafața totală a patrulaterului $ABCD$ s_1 și suprafața spirelor cuprinse în patrulater s_2. Conform figurii vom avea:

$$(2) \qquad s_1 = (R-r)L, \qquad (3) \qquad s_2 = \frac{\pi d^2 n}{4 \cos\alpha_m},$$

unde R și r reprezintă raza canetei, respectiv a suportului, L — lungimea zonei din canetă supusă analizei, d — diametrul firului, n — numărul de spire secționate de planul axial și cuprinse în patrulaterul $ABCD$.

Numărul de spire cuprinse în patrulaterul $ABCD$ va fi:

$$n = \frac{T_L n_c}{60}, \tag{4}$$

unde T_L este timpul de deplasare a conducătorului de fir pe lungimea L a canetei iar n_c — turația canetei.

Ținînd seama de relațiile (2)...(4), vom avea:

$$\eta = \frac{s_2}{s_1} = \frac{\pi d^2 n_c T_L}{240\,(R-r)\,L\cos\alpha_m}. \tag{5}$$

Se va înlocui $\cos\alpha_m$ prin alte elemente care se calculează ușor în funcție de tipul mașinii. Se cunoaște că

$$\operatorname{tg}\alpha_m = \frac{h_m \cos\beta}{\pi D_m} = \frac{R-r}{\pi D_m n_s \operatorname{tg}\beta}. \tag{6}$$

În relația (6), β este unghiul între generatoarea conului înfășurării și axa canetei, iar n_s — numărul de spire într-un strat, care se calculează cu

$$n_s = n_c \frac{a}{n_T}. \tag{7}$$

În ultima expresie a reprezintă numărul de rotații ale tamburului șănțuit în timp ce firul se deplasează de la o bază la alta a zonei înfășurării, iar n_T — turația acestui tambur.

Ținînd seama de relațiile (5)···(7), formula finală de calcul a coeficientului umplerii va avea forma:

$$\eta = \frac{\pi d^2 n_c T_L \sqrt{1 + \left[\dfrac{(R-r)\,n_T}{\pi D_m n_c a \operatorname{tg}\beta}\right]^2}}{240(R-r)\,L}. \tag{8}$$

Pentru calculul coeficientului umplerii după această relație, e necesară determinarea diametrului firului și a timpului de deplasare a conducătorului de fir T_L pe o anumită lungime L a canetei. Celelalte mărimi care intră în relație pot fi măsurate direct pe canetă sau pe mașină.

3. Rezultate experimentale

Pentru studiul influenței tensiunii asupra gradului de folosire a volumului unei canete, s-au înfășurat firele 20 și 50 tex, în 7 variante de tensiune pe mașina „Schlafhorst" cu o turație a canetei de 9500 rot/min. Fixînd pe rînd cele 7 variante de strîngere a discurilor de frînare au rezultat 7 tensiuni de lucru pentru fiecare fir, tensiuni trecute în tabelul 1. Pentru măsurarea tensiunilor s-a utilizat un traductor capacitiv, amplificator și punte tip „Electronic tensometer—Rothschild" și înregistrator

„Directschreiber He-l Hottinger". S-a măsurat apoi diametrul firului înfășurat folosind principiul traductorului inductiv [2] și ținînd firul sub tensiunea la care s-a înfășurat. Valorile măsurate ale diametrului firului corespunzător celor 7 variante se pot vedea de asemenea în tabelul 1.

Pentru variantele din tabel s-a măsurat timpul T_L în care conducătorul de fir s-a deplasat pe ultimii 34 mm din lungimea canetei. Toate canetele prelucrate au avut diametrul de 27,2 mm, iar suportul, diametrul de 13 mm. Ținînd seama că la o oscilație simplă a firului tamburul de repartiție face trei rotații și că acesta are 2 385 rot/min, toate mărimile din relația coeficientului de umplere sînt cunoscute și deci el poate fi calculat pentru toate variantele experimentale.

Tabelul 1

Tensiunea, diametrul firului și timpul T_L în cele 7 variante de lucru

Parametrii măsurați \ Variante de lucru		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Tensiunea firului (gf)	20 tex	14	22,5	32	43,5	55,5	73,5	100
	50 tex	15	24	35	53	65	76	90
Diametrul firului (mm)	20 tex	0,1805	0,179	0,174	0,172	0,1715	0,1705	0,1695
	50 tex	0,299	0,293	0,290	0,2885	0,286	0,284	0,282
Timpul de deplasare T_L (s)	20 tex	36,96	42,18	46,28	50,1	51,3	52,2	53
	50 tex	14,26	15,87	16,66	17,26	17,7	18,18	18,41

Au fost determinate de asemenea, lungimile de fir înfășurate în variantele experimentate, precum și rezistența și alungirea firului înfășurat, în condițiile arătate. Pe baza calculelor și a determinărilor practice au fost alcătuite graficele din fig. 2 și 3 pentru cele două fire analizate. Astfel în fig. 2*a* și 2*b*, sînt reprezentate variațiile coeficientului de umplere (η) și a lungimii firului înfășurat pe canetă (l) în funcție de tensiunea de lucru a celor două fire. În fig. 3*a* și 3*b* sînt reprezentate variațiile rezistenței (P), alungirii la rupere (a) precum și a lucrului de rupere a firelor analizate (l_r).

După cum arată curbele η din fig. 2, coeficientul umplerii crește o dată cu creșterea tensiunii. Această creștere nu este proporțională, ci este mai rapidă la valori mici ale tensiunii și din ce în ce mai mică pe măsura măririi acesteia. De exemplu, la o variație a tensiunii de la 14 la 22,5 gf, coeficientul de umplere a firului 20 tex a crescut cu 0,078 (0,696—0,618), pe cînd la o variație de 26,5 gf (100—73,5) coeficientul de umplere a crescut numai cu 0,003 (0,783—0,078). Aceasta deoarece la tensiuni

Fig. 2

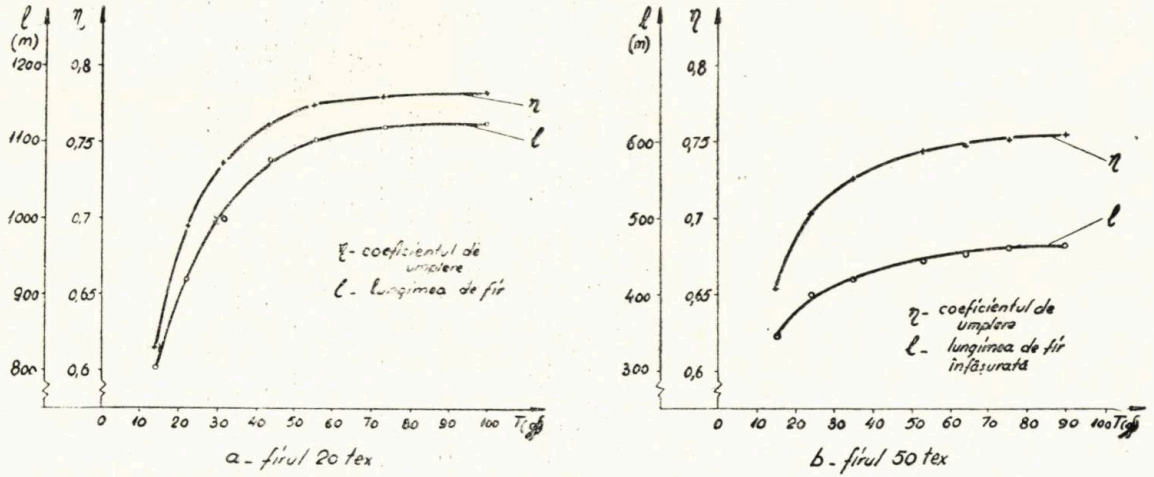
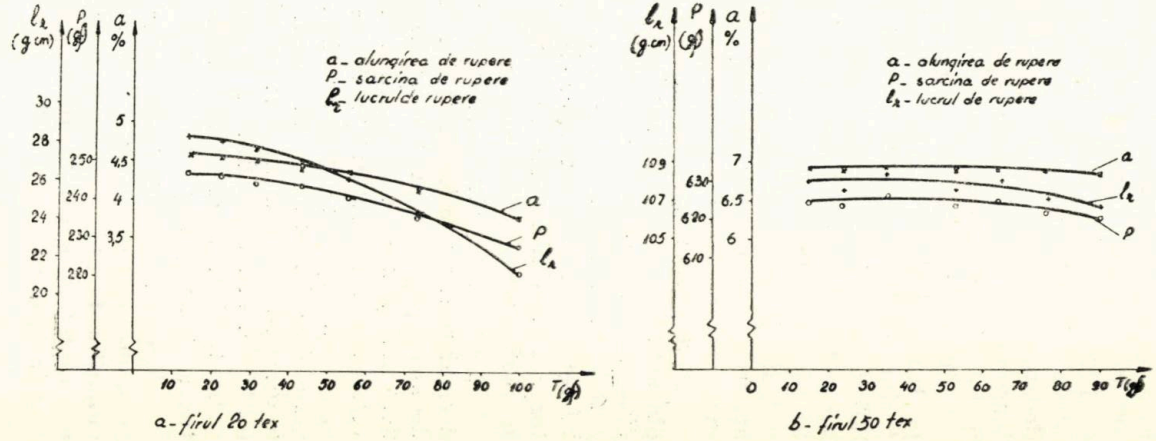

l (m)
η
1200
1100
1000
900
800
0,8
0,75
0,7
0,65
0,6
η
l
η- coeficientul de umplere
l - lungimea de fir
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 T(gf)
a - firul 20 tex
l (m)
η
800
600
500
400
300
0,8
0,75
0,7
0,65
0,6
η
l
η- coeficientul de umplere
l - lungimea de fir înfășurată
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 T(gf)
b - firul 50 tex

Fig. 3


l_r (g cm)
P (gf)
a %
30
28
26
24
22
20
250
240
230
220
5
4,5
4
3,5
a - alungirea de rupere
P - sarcina de rupere
l_r - lucrul de rupere
a
P
l_r
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 T(gf)
a - firul 20 tex
l_r (g cm)
P (gf)
a %
109
107
105
630
620
610
7
6,5
6
a - alungirea de rupere
P - sarcina de rupere
l_r - lucrul de rupere
a
l_r
P
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 T(gf)
b - firul 50 tex

mici, firul înfășurîndu-se lasă neacoperite spații destul de mari rezultînd coeficienți de umplere mici. O creștere oricît de neînsemnată a tensiunii la acest nivel scăzut al său va conduce la acoperirea spațiilor neocupate anterior și deci la creșterea rapidă a coeficientului umplerii. Crescînd în continuare tensiunea, se micșorează din ce în ce mai mult spațiile rămase libere și creșterea umplerii nu se mai poate produce în aceeași măsură, deoarece spațiile libere din corpul canetei au fost aproape epuizate la tensiuni mai mici. Asistăm astfel la creșteri mici ale coeficientului umplerii în funcție de tensiune, la nivele înalte ale acesteia.

Observația făcută pentru coeficientul umplerii rămîne valabilă și pentru variația lungimii firului înfășurat în funcție de tensiune (curbele *b* din fig. 2). Astfel la firul 20 tex, lungimea înfășurată a crescut de la 807 m la 1135 m între variantele limită, dar o mare parte a acestei creșteri s-a realizat pînă la o tensiune de 55,5 gf/fir. Mărirea tensiunii de la 55,5 gf fir pînă la 100 gf/fir, aduce o creștere în lungimea firului înfășurat de numai 35 m (1135—1100), ceea ce nu justifică tensionarea excesivă a acestuia, mai ales că solicitările produc o înrăutățire a proprietăților fizico-mecanice ale firului.

Din compararea curbelor coeficienților de umplere și a lungimilor obținute în cele 7 variante de tensionare, rezultă la firul fin o amplitudine de variație mai mare decît pentru firul gros. Astfel, între variantele *1* și *7*, coeficientul umplerii a crescut de la 0,618 la 0,783 pentru firul 20 tex, și de la 0,656 la 0,755 la firul 50 tex. Creșterea corespunzătoare a lungimilor este de 328 m (1135—807) la firul 20 tex și de 120 m (465—345) la firul 50 tex.

La tensiuni mici coeficienții de umplere ai firelor groase sînt mai mari decît ai firelor fine (0,656 față de 0,618 în variantele *1* ale celor două fire), deoarece pe o anumită lungime a canetei se depun mai puține straturi, deci mai puține spire. Firul avînd și diametrul mai mare, raportul între volumul său și volumul total este mai mare. La firele mai fine unde sînt mai multe spire pe o anumită lungime, rămîne un volum neocupat mai mare și deci coeficienți de umplere mai mici. La tensiuni mari însă, firele fine ocupă cele mai mici spații rămase libere, spații pe care firele groase nu le pot ocupa, conducînd la coeficienți de umplere mai mari. Astfel, în varianta *7* de tensionare, coeficientul umplerii este 0,783 pentru firul 20 tex și 0,753 pentru firul 50 tex.

Firelor înfășurate în cele 7 variante li s-au determinat sarcina și alungirea la rupere pe dinamometrul automat METEFEM Fy—17. Cu ajutorul determinărilor făcute s-au alcătuit graficele din fig. 3 care arată modificarea rezistenței, alungirii la rupere și a lucrului de rupere în funcție de tensiunea înfășurării.

Se constată în general o scădere a caracteristicilor menționate mai sus pe măsura creșterii tensiunii. Aceste scăderi sînt mai accentuate la valori mari ale tensiunii și pentru fire subțiri cu rezistențe și alungiri la rupere mai mici (fig. 3*a*). Astfel, la firul 20 tex la o creștere a tensiunii de la 14 gf

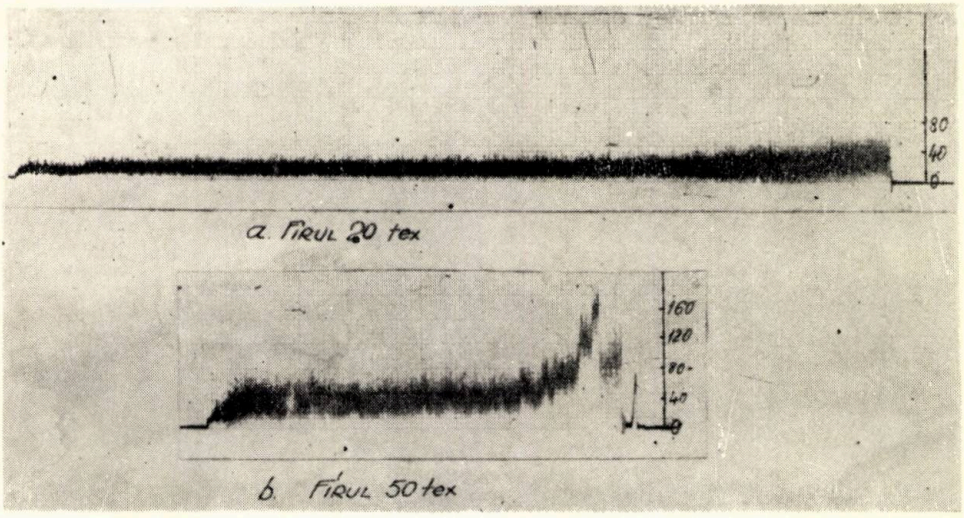


Fig. 4

la 100 gf, rezistența a scăzut de la 246,2 gf la 228 gf, alungirea de la 4,6% la 3,75%, iar lucrul de rupere de la 28,3 g cm la 21,3 g cm. La firul 50 tex scăderile au fost mult mai reduse, practic aproape constante (fig. 3 *b*). Rezistența a scăzut de la 625 gf la 620 gf, alungirea de la 6,92% la 6,88%, iar lucrul de rupere de la 108 la 106,8 g cm.

4. Concluzii

Luînd în considerare modificarea caracteriticilor firelor în cele 7 variante de lucru, se poate aprecia că înfășurarea firului 20 tex cu o tensiune mai mare de 55,5 gf (22,5% din sarcina de rupere în varianta *5*) nu este de dorit deoarece caracteristicile firului se înrăutățesc considerabil. Firul 50 tex însă poate fi canetat chiar și cu ultima variantă de tensionare (90 gf aceea ce reprezintă doar 14,4% din sarcina de rupere) deoarece caracteristicile sale rămîn practic nemodificate.

Pentru a constata dacă înfășurările cu coeficienți de umplere diferiți obținuți în cele 7 variante, crează tensiuni de desfășurare diferite, s-a înregistrat tensiunea de desfășurare a firului tras din suveică cu o viteză egală cu cea de pe mașina de țesut (840 m/min). Pentru toate variantele curba tensiunii de desfășurare are în general aceeași formă prezentînd o creștere mai importantă la desfășurarea piciorului canetei (fig. 4). La desfășurarea corpului acesteia, tensiunea firului 20 tex variază între 20 și 30 gf, iar la desfășurarea piciorului tensiunea maximă variază între 40...70 gf/fir. Procentul din lungimea firului desfășurat cu tensiunea maximă peste 40 gf variază în jurul a 20%. Are valori mai mari în variantele *1*, *2* și *7* (respectiv 27,6%, 25,6% și 24%) și mai mici în variantele *3*,*4* și *5* (19%, 20% și 21%). Din acest punct de vedere variantele *3*, *4* și *5* ar asigura tensiunea cea mai uniformă de desfășurare.

Tensiunea firului 50 tex este în general mai mare (fig. 4 *b*), avînd în corpul canetei valori între 25...50 gf/fir. La desfășurarea piciorului canetei tensiunea maximă a firului depășește 80 gf/fir, iar procentul din lungimea canetei desfășurată cu această tensiune mărită variază foarte puțin de la o variantă la alta în jurul valorii de 20%, așa încît din acest punct de vedere toate variantele au aceeași comportare. În baza graficelor construite pentru firul 50 tex, se poate face aprecierea că el este canetabil cu una din variantele *7* sau *8*, ceea ce reprezintă o tensiune de 12,2 sau 14,4% din sarcina de rupere.

Pentru a decide care dintre variantele *3*, *4* și *5* este cea mai avantajoasă pentru canetarea firului 20 tex s-a determinat și numărul de ruperi ale acestuia la 100 000 bătăi ale mașinii de țesut. Valorile obținute au fost 21,3, 18 și 22 ruperi, ceea ce în baza graficelor construite pentru acest fir, permite să se aprecieze că varianta *4* cu 43,5 gf/fir (17,65% din sarcina de rupere) este cea mai normală pentru canetarea firului 20 tex.

Mărimea lungimii de fir înfășurat și a coeficientului umplerii în variantele *5*, *6* și *7* este neimportantă, în schimb se înrăutățesc considerabil caracteristicile firului și se măresc ruperile (în varianta *6* numărul de ruperi a atins valoarea de 30,7/100 000 bătăi) ceea ce le face nerecomandabile pentru firul 20 tex.

Primită la 13 IV 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de țesătorie
și
Universitatea tehnică din Budapesta,
R. P. Ungară

BIBLIOGRAFIE

1. Ștefănescu I., *Preparația în țesătorii*. Ed. tehn., Buc., 1968.
2. Jederan M., *A Szövet kialakulàsa és a szövesközbeni fonaligénnybevetelt meghatározó technológiai paraméterec vizgálata*. Thesis, Budapest.
3. Живетин С. В., Папфенов Д. Л., *К вопросу технологической оценки цилиндрической основы паковки*. Техн. текст. пром., 1967, *5*, стр. 81.
4. Liuțe D., *Coeficientul de umplere și utilizarea sa în operația de canetare*. Ind. Textilă, 1965, *9*, p. 479.
5. Ivitz R., *A fonalfeszülseg szabalizasa cseveleskor*. Magyar Textil Technica, 1965, *10*, p. 457.
6. Заицев В. Р., *Об объёмнои плотности намотки пряжи на сновальный валик или навои*. Техн. текст., пром., 1968, *6*, стр. 79.

К АНАЛИЗУ ПЕРЕМОТКИ УТКА НА УТОЧИО-МОТАЛЬНОЙ МАШИНЕ ТИПА „ШЛАФГОРСТ"

(Резюме)

В настоящей работе приведена формула расчёта коэффициента заполнения намотка уточных початков, полученных на уточно-мотальной машие типа „Шлафгорст". Дальше рассматривается изменение коэффициента заполнения, в зависимости от натяжения намотки, на нитях 50 и 20 текс. В работе представлено также соотношение между длиной нити на уточном початке и коэффициентом заполнения намотки.

На основе изменения коэффициента заполнения, как и в зависимости от изменения основных физико-механических характеристик, так и от натяжения сматывания и числа разрывов на ткацком станке, устанавливается величина натяжения нити.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VI
INDUSTRIE UŞOARĂ

D. Ç. 677.31

THE DERIVATOGRAPHIC STUDY OF WOOL TREATED IN AN ALKALINE MEDIUM

BY

SAVEL IFRIM and ELENA MIHAI

1. Introduction

The wool fibre is a biologic cellular product which has a very complex morphologicel and chemical structure.

In the process of industrial processing as well as the laboratory treatments, through contact with different physico-chemical agents, the molecules of the keratin are submited to different modifications. These modifications can be rendered evident by studying the conduct of the wool towards different reactives of solubilization [1].

The quantity of keratin solved in these reactives depends in a great measure on the state of peptidic bounds, of the degree of reticulation and of the bounds of hydrogen, these being the essential factors which determine the cohesion of peptidic chains in the molecule of keratin [2].

The wool is very sensible towards the alkaline agents, which produce changes in the chemical structure of the keratin, through their action on the salt type bounds, on the hydrogen bounds and on the thioamino-acids. These internal modifications appeared as a result of an alkaline treatment, are frequently made evident by the solubility in urea-bisulphite [3], [4] and caprolactame-bisulphite [5].

In some previous papers [6] ... [8] it was studied the influence of the alkaline agents on wool and the chemical modifications which appeare in the macromolecules of the keratin which suffered an alkaline treatment, using tests of solubility and accesibility, dozing of total sulph and of the content in mercaptanic groups, as well as the physico-mechanical indices.

In the present paper we have used the derivatographic method to[1] study the conduct to thermic distruction of wool which suffered beforhand an alkaline treatment, in comparison with the raw wool.

The use of the derivatograpfic method for the analyse of macromoleculares compounds is well known and it is used with great success as a method of research both in the field of syntetic macromolecules and in the natural ones [9]...[11]. For the study of the wool fibre and of the modifications happened in the alkaline treatment, the derivatographic method was less used.

2. Experimental Part

The practical determinations were carried on tests of merino wool. The wool purified, was treated in a thermostat with solutions of sodium hydoxide of different concentrations, varying the treatment temperature. The treatment time was always the same (60 minutes) and the floating relation was also constant (1/50).

Samples of wool were treated in the thermostate with solutions of sodium hydroxid of 0,025 mol/l, 0,05 mol/l and 0,125 mol/l, the temperature being constant (50 °C). Then we maintained constant the concentration (0,05 mol/l) and the alkaline treatment was made at the temperatures of 50 °C, 60 °C and 70 °C.

After the alkaline treatment the samples of wool were washed with distiled water up to neutrality and then were dried at the room temperature.

For the registering of curves to derivatograph, it was used always samples of 0,02 g wool. The same quantity was taken in the case of raw wool. We worked with a derivatograph M.O.M. Budapest type Paulik-Erdey, with a speed of heating $v = 12{,}4\,°C/min.$ at a sensibility of the scale of 1/120, the sensibility for D.T.A. and D.T.G. being 1/5.

The curves obtained are presented in the adjoint figures (Figs. 1...6).

From the observation of these curves and through calculations it was obtained the following data, presented below.

The Table 1 contains the data obtained in the case when the wool was treated with a solution of sodium hydroxide of different concentrations, at a temperature of 50 °C.

Table 1

Nr. of order	Fig.	Product	The limits of temperature for each process (°C)	Maximum of temperature for each process using the curve D.T.A. (°C)	The loss in weight calculated using D.T.A. curve %
1	1	Untreated wool	42...267	250	10,5
			267...418	330	31,0
			418...660	556	42,5
2	2	Wool treated with 0,025 mol/l	20...232	205	26,0
			232...441	300	43,5
			441...565	526	20,5
			565...670	592	10,0
3	3	Wool treated with 0,05 mol/l	22...250	180	19,5
			250...330	302	14,5
			330...436	390	12,0
			436...612	530	40,0
4	4	Wool treated with 0,125 mol/l	40...220	173	5,5
			230...385	272	30,0
			385..576	404	31,0
			576...605	575	9,5

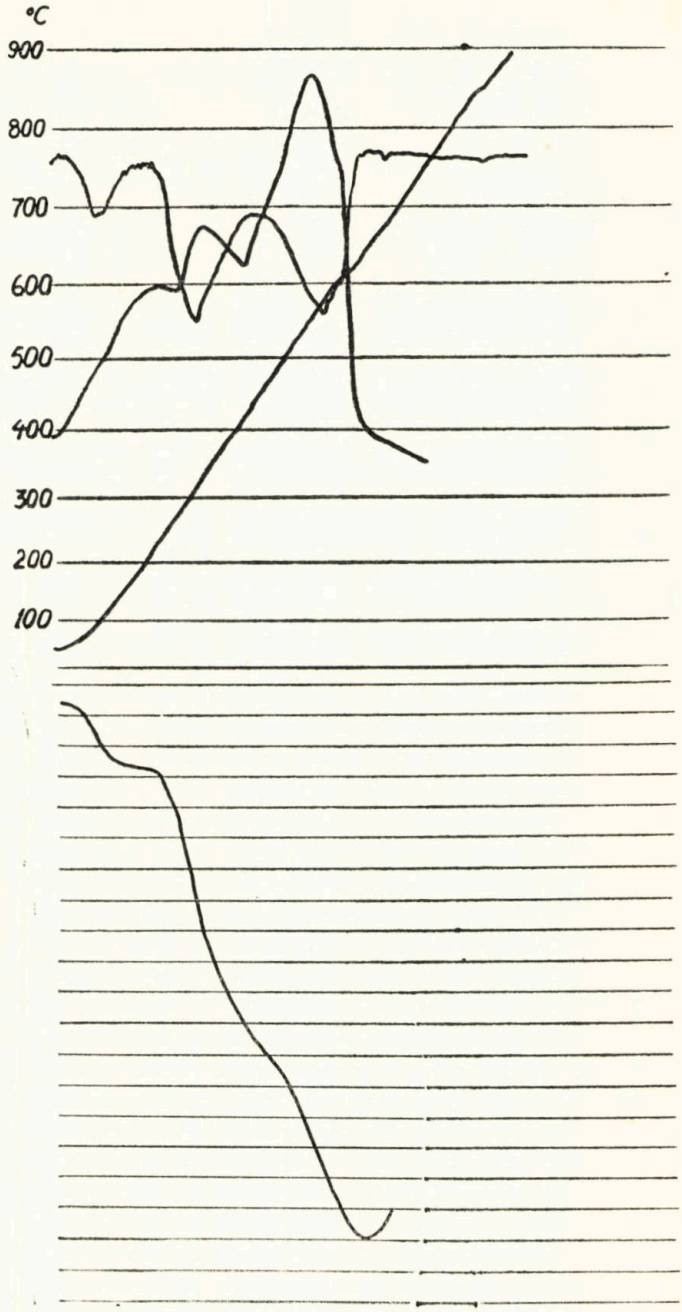


Fig. 1

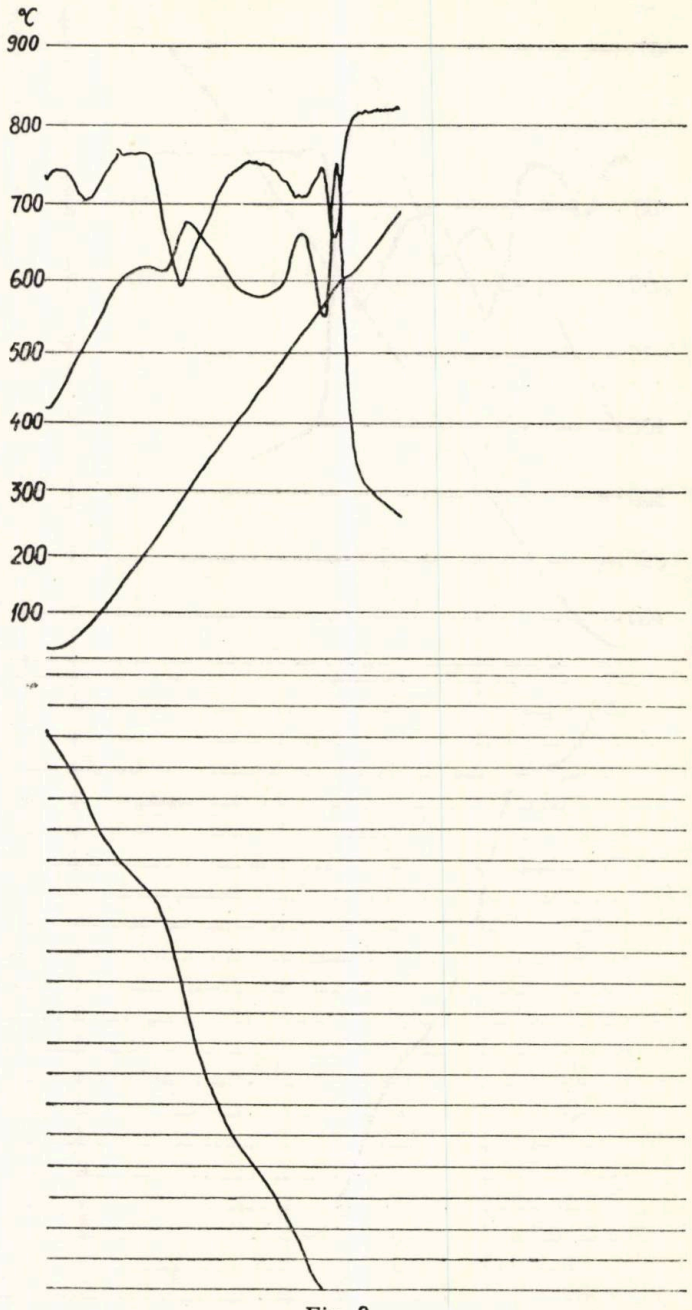


Fig. 2

Table 2 contains the data obtained in the case when the wool was treated with sodium hydroxide of constant concentration (0,05 mol/l), varying only the temperature.

Table 2

Nr. of order	Fig.	The product	The limits of temperature for each process (°C)	Maximum of temperature for each proces using the curve D.T.A. (°C)	The loss in weight calculated using the curve D.T.A. (%)
1	1	Untreated wool	42...267	250	10,5
			267...418	330	31,0
			418...660	556	42,5
2	3	Wool treated with 0,05 mol/l	22...250	180	19,5
			250...330	302	14,5
			330...436	390	12,0
			436...612	530	40,0
3	5	Wool treated with 0,05 mol/l at 60 °C	40...260	170	7,0
			260...360	314	19,0
			376...440	422	9,0
			442...576	538	25,5
			576...640	590	11,0
4	6	Wool treated with 0,05 mol/l at 70 °C	30...275	167	14,0
			275...360	304	27,0
			380...480	414	16,0
			480...570	550	20,0
			570...640	590	19,0

Using the curves *T* and *TG* we calculated the loss % in weight for different temperatures reported to the initial weight of the sample.

These data are presented in the Table 3 in the case of treatment of wool with solutions of sodium hydroxide of different concentrations and in Table 4 in the case of treatment of wool with sodium hydroxide of constant concentration at different temperatures.

Table 3

Nr. of order	Fig.	Concentration (mol/l)	Loss in weight for temperatures in °C						
			100	200	300	400	500	600	700
1	1	0	8	11	16	39	49	74	83,5
2	2	0,025	13	22	49,5	72,5	85	100	100
3	3	0,05	6	9	25	43	54	83	88
4	4	0,125	4	6	23,5	37,5	51	76,5	76,5

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Table 4

Nr. of order	Fig.	Temperature of treatment °C	Loss in weight (%) for temperatures in °C						
			100	200	300	400	500	600	700
1	1	0	8	11	16	39	49	74	83,5
2	3	50	6	9	25	43	54	83	88
3	5	60	1,5	2,5	14	33	44,5	70,5	75
4	6	70	5,0	7,0	21	46	63	88	98

3. Interpretation of the Results

By analysing the data comprised in Table 1 it results that in the thermic destruction of the raw wool takes place three processes, but concerning the wool samples wich suffered an alkaline treatment it appears four processes.

The apparition of a new process (a supplementary one), may be explained by the fact that during the alkaline treatment the degree of reticulation of the macromolecules of keratin grows so that this change its behaviour at the thermic destruction.

In the case of wool alkaline treated, we observe that each process of destruction takes place between the propre limits of temperature, which do not coincide between them. This can be explained by the fact that the internal modifications of the keratin macromolecules appeared during the alkaline treatment, are different and are determined at different concentration in sodium hydroxide of the treated solutions. The same conclusion results also from the maximum of temperature for each process.

By observing the data of Table 2 it has been found that the number of processes which take place in the thermic destruction of wool alkaline treated, is greater. While to the untreated wool appears only three processes at the thermic destruction, to the treated wool with 0,05 mol/l sodium hydroxide to 50 °C appear four processes, and to higher temperatures — 60 and 70 °C — , it appear five processes. As a consequence we can say that throught the treatment of wool in alkaline medium the degree of reticulation grows and depends on the treatment temperature, which produces a different behaviour of the thermic destruction, manifested by an increasing number of stages of destruction. These interpretations are concording with the conclusions of a previous paper [8].

In the same time the limits of temperature for each process are unidentical, which guide us to the conclusion that the internal modifications of the keratin varies also the function of the treatment temperature, conclusion which results from the maximum of temperature of each process.

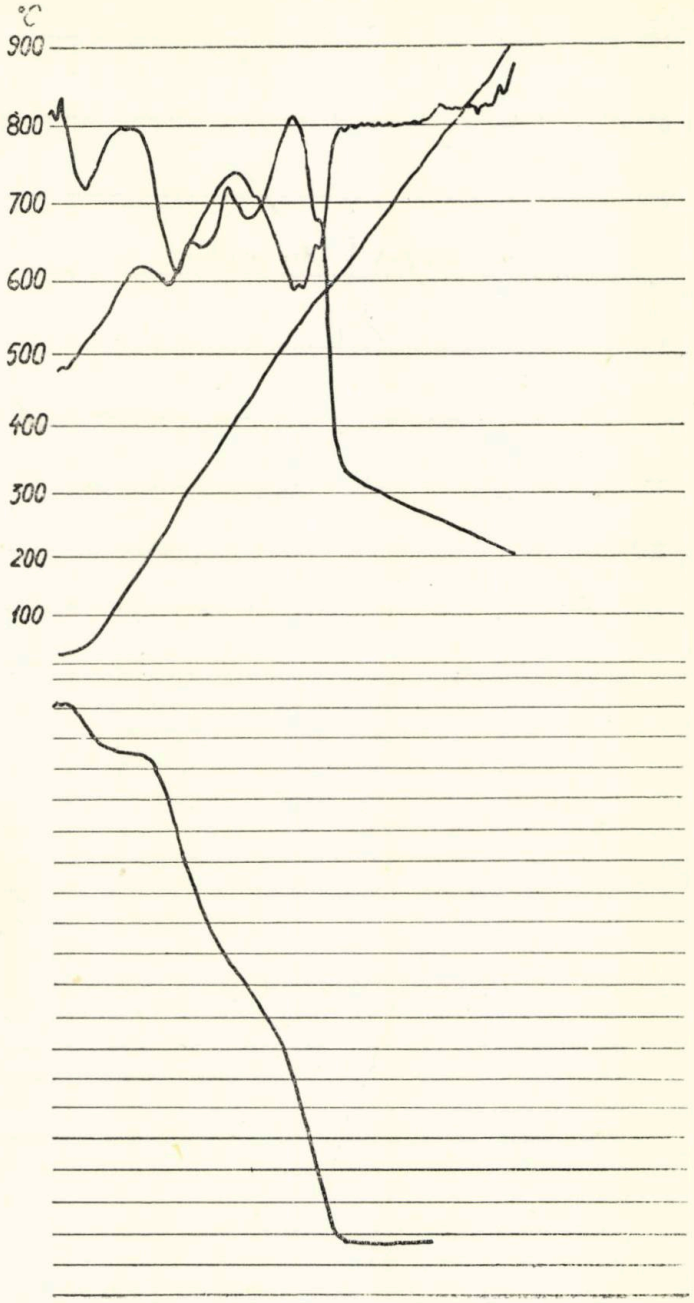


Fig. 3

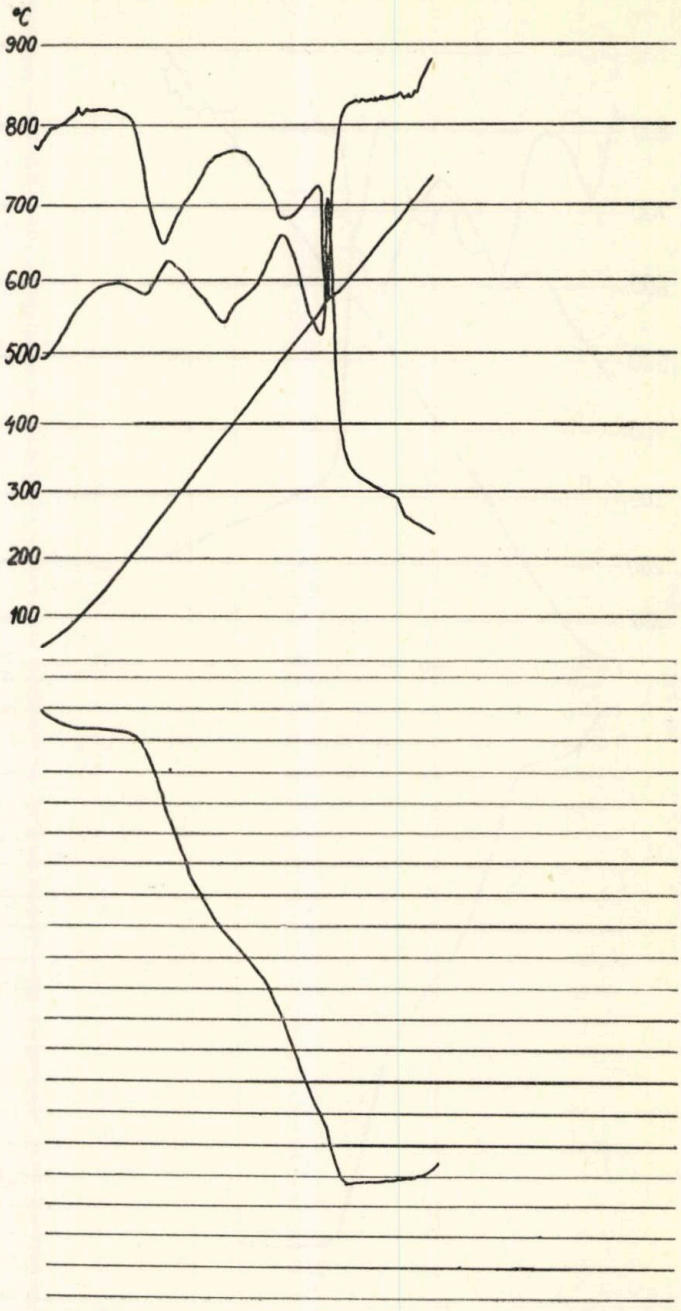


Fig. 4

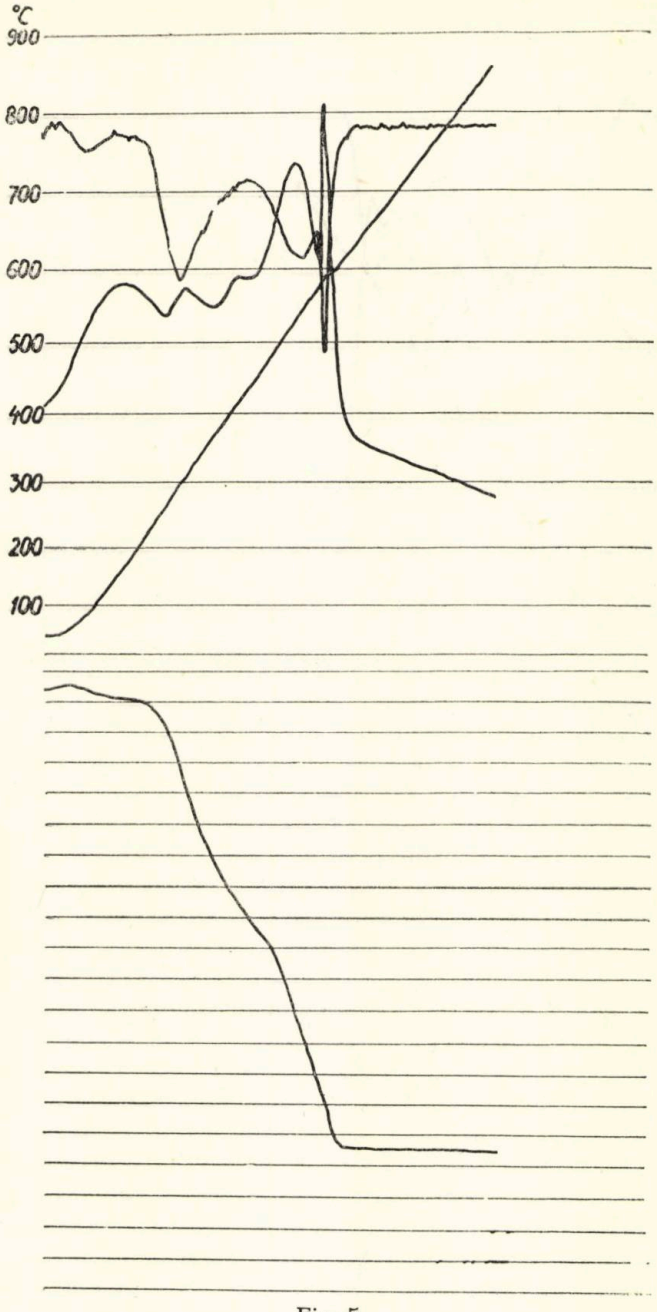


Fig. 5

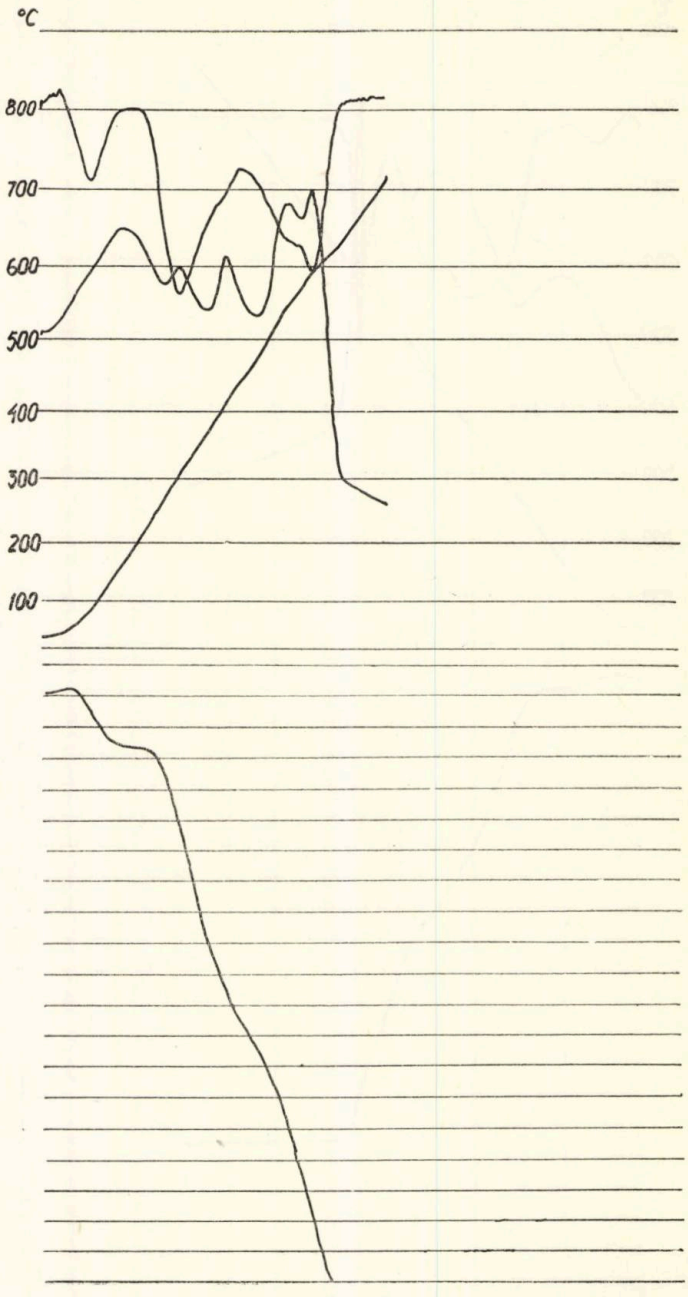


Fig. 6

The losses in % of weight calculated on processes using the curve D.T.A. do not permit a general conclusion.

Both the data comprise in Table 3 and these comprise in Table 4, show that the losses in weight are not notable up to the temperature of 200°C. This fact coresponds with the data existing in literature [12].

We observe also that through the derivatografic analysis, the samples of wool which have suffered an alkaline treatment have a lesser content in water, determined by the growing degree of the keratin reticulation, which prevents the penetration of water.

Refering to the data from Table 3, we observe that the loss in weight for the samples treated in an alkaline medium are generally greater than those obtained at the same temperature for the untreated wool. These points out that during the alkaline treatment besides reticulation processes of the keratin, take place also some other processes of degradation which favorise the loss in weight to thermic destruction.

Comparing the losses in weight only to the samples treated in an alkaline medium, we observe that they diminish at all the temperatures in the same time with the increasing of concentration. In the case of sample four the losses in weight are very close to those obtained in the case of untreated wool. From these findings we can state that the higher reticulation of the keratin improves the behaviour to thermic destruction.

From Table 4 we observe that the loss in weight in comparison with the untreated wool, grows in the case of samples *3* and *4* and diminshes in the case of samples *5*. It results that by treatment of the wool with solutions of sodium hydroxide of 0,05 mol/l at 60°C the resistence to thermic destruction is the best, becauses to this sample appears five processes during the decomposition, the losses being the smallest and the quantity of residuum (at 70°C) — the greatest.

The curves D.T.G. are unidentical and permit us to assert that the speed of the weight diminution of samples is different for each sample partly.

4. Conclusions

Studying with the derivatographic method, the conduct — to the thermic destruction of the raw wool and of the wool which suffered an alkaline treatment, it results the following conclusions:

1. The wool wich suffered an alkaline treatment presents more processes to the thermic destruction than the raw wool.
2. Each process of thermic destruction of the wool treated in an alkaline medium, takes place between the proper limits of temperature.
3. Also with the help of the derivatographic analysis we can render evident that the structural modification of the keratin treated in an alkal-

ine medium, modifies also the content in water retained by the fibre, by diminishing it.

4. The results obtained by means of the derivatographic method, on different samples of wool, shaw the concordance with the results obtained by the classical methods, known in the field of research.

5. From this paper it results that the derivatographic analysis is a modern method of investigation, which can be used with success to follow the modification of keratine in the untreated wool as well as in the wool which suffered an alkaline treatment.

Received the 25 IV 1969

University „Al . I. Cuza", Jassy,
Pedagogic Institute,
Department of Organic Chemistry

REFERENCES

1. Grindea M., Ifrim S., Industria Textilă, 1964, *12*, p. 671.
2. Leveau M., Bul. I.T.Fr. 1959, *79*, p. 61.
3. Less K., Elsworth F.F., J.S.D.C., 1952, *68*, p. 207.
4. Less K., Elsworth F.F., Proc. Internat. Wool Textile Res. Conf., Australia, 1955, Vol. C., p. 363.
5. Grindea M., Ifrim S., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1963, **IX (XVIII)**, *3—4*, p. 415.
6. Grindea M., Ifrim S., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1962, **VIII (XII)**, *1—2*, p. 189.
7. Ifrim S., Grindea M., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1966, **XII (XIV)**, *1—2*, p. 509.
8. Ifrim S., Bul. Inst. polit. Iaşi, 1967, **XIII (XVII)**1 *1—2*, p. 559.
9. Schwenker R.F., Beck L.R., Text. Res. J., 1960, *8*, p. 624.
10. Solomon B., Rozmarin Gh., Biro A., Simionescu Cr., Cellulose Chem. Technol., 1967, *1*, p. 601.
11. Schwenker R.F., Dusenbury J.H., Text. Res. J., 1960, *10*, p. 800.
12. Zahn H., Mel. Text. Ber., 1950, *31*, p. 481.

STUDIUL DERIVATOGRAFIC AL LÎNII TRATATĂ ÎN MEDIU ALCALIN

(Rezumat)

Se studiază comportarea la destrucţia termică a lînii crude şi a lînii care a suferit un tratament alcalin, folosindu-se ca mijloc de cercetare metoda derivatografică.

Din lucrare rezultă că în descompunerea termică a lînii crude apar trei procese în timp ce pentru lîna tratată în mediu alcalin apar patru sau cinci procese. Fiecare proces de destrucţie termică se petrece între limite proprii de temperatură. Aceasta denotă că modificările interne ale macromoleculei de cheratină, ce apar în timpul tratamentului alcalin, sînt diferite şi determinate de concentraţia în agent alcalin sau de temperatura de tratare. Şi cu ajutorul determinărilor derivatografice se pune în evidenţă faptul că modificările structurale ale cheratinei din lîna tratată în mediu alcalin, scad conţinutul în apă reţinut de fibră.

Datele obţinute pe cale derivatografică, analizînd diferite probe de lînă tratată în mediu alcalin, sînt în concordanţă cu cele obţinute pe alte căi de cercetare.

Se poate aprecia că metoda derivatografică este o metodă de investigaţie care poate fi folosită cu succes pentru studierea modificărilor cheratinei din lînă crudă, cît şi din lîna care a suferit un tratament alcalin.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
SERIE NOUĂ
Tomul XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECŢIA VII

ŞTIINŢE SOCIAL—ECONOMICE

ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
НОВАЯ СЕРИЯ
Том XVI (XX), вып. 3—4, 1970

СЕКЦИЯ VII

СОЦИАЛ-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ НАУКИ

BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
NEW SERIES
Vol. XVI (XX), Fasc. 3—4, 1970

SECTION VII

SOCIAL—ECONOMIC SCIENCES

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 130.1; 335.5

ASUPRA GENEZEI ÎNSTRĂINĂRII

DE

I. HUMĂ

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică pe ţară a catedrelor de ştiinţe sociale, Bucureşti, 16—18 iulie 1968

Eliberarea treptată a omului de forţele străine care apar în însăşi activitatea sa creatoare şi care i se opun, reprezintă un criteriu al progresului istoric şi al dezvoltării personalităţii. Înţelegerea fenomenului *înstrăinării umane* permite o privire largă asupra felului în care sensul istoriei conduce spre revenirea omului la sine şi pentru sine, spre afirmarea *personalităţii*.

Expresia adaptabilităţii individului la mediul natural şi social o constituie *creativitatea*. Omul se deosebeşte de toate celelalte fiinţe prin caracterul conştient al acţiunilor sale şi prin crearea de valori. Activitatea umană vitală — munca, viaţa productivă — devine pentru om obiectul voinţei şi al conţiinţei sale. Creativitatea se manifestă prin trecerea necontenită a obiectului şi subiectului unul în altul. Dar, valoarea creată de om capătă o mişcare proprie, în afara subiectului creator şi independentă de el, exprimată de legi obiective.

M a r x arăta că obiectivarea subiectivităţii omeneşti prin crearea de valori *nu conduce automat* la înstrăinare. Omul se înstrăinează atunci şi acolo unde nu se regăseşte pe sine în activitatea sa demiurgică, unde aceasta nu este pîrghia dezvoltării plenare a personalităţii sale, ci doar singurul mijloc de asigurare a existenţei sale, „Ea (munca — n.n.) nu este satisfacerea unei trebuinţe, ci doar un *mijloc* pentru a satisface trebuinţele în afara ei" [1, p. 553]. Munca înstrăinată, înstrăinîndu-l pe om de activitatea sa vitală şi de valorile ce le produce, îl înstrăinează pe om de el însuşi, de genul uman.

Omul se raportează la produsul muncii sale prin relaţiile interumane. Ca atare, înstrăinarea omului faţă de obiectul creaţiei sale conduce la *autoînstrăinarea* sa. Înstrăinarea se manifestă în interrelaţia socială reală.

O dată cu formarea proprietăţii private, nu forţele naturii se opuneau în primul rînd omului, ci acele relaţii sociale pe care el nu le mai controla şi care se îndreptau împotriva sa ca forţe oprimatoare. Deşi în procesul istoriei creşteau posibilităţile valorizării lumii omului, progresul în valorizarea lumii lucrurilor s-a manifestat în aceeaşi măsură ca devalorizarea lumii omului [2, p. 45].

În cadrul social al proprietăţii private, munca nu se manifestă ca modalitate de autoperfecţionare umană, ci ca o forţă coercitivă, străină, dar inevitabilă individului pentru a trăi. În procesul muncii înstrăinate omul nu se realizează; *idealul* de *homo faber* este de fapt *realul* lui *animal laborans*.

Înstrăinarea este caracteristică atît sferei producţiei de mărfuri, cît şi celorlalte nivele ale vieţii sociale, unde dobîndeşte forme mai subtile şi complexe.

Fenomenul înstrăinării e privit nu de puține ori într-un mod unilateral sau chiar simplificator. De exemplu, în problema genezei istorice-sociale a înstrăinării. Rădăcinile istorice ale înstrăinării sînt raportate de obicei la apariția proprietății private. Dar, cum însuși Marx arăta, „*Proprietatea privată* este ... produsul, rezultatul, consecința necesară a *muncii autoînstrăinate* ... Dar analiza acestui concept (conceptul de muncă autoînstrăinată — n.n.) ne arată că, deși proprietatea privată apare ca temei și cauză a muncii autoînstrăinate, în realitate însă ea se dovește a fi mai curînd un efect al acesteia, la fel cum zeii sînt *inițial* nu cauza, ci efectul rătăcirii intelectului uman. Ulterior acest raport se transformă într-un raport de interacțiune" [1, pp. 558—559].

Dacă raportarea înstrăinării la proprietatea privată oferă înțelegerea evoluției în manifestările și conținutul concret-istoric al înstrăinării, funcție de cadrul social-instituțional al proprietății private în orînduirile bazate pe inegalitate economică, această raportare nu este nici pe departe suficientă în înțelegerea genezei istorice a înstrăinării, care conduce dincolo de perioada istorică a apariției proprietății private.

Actul muncii în devenire, transformîndu-se treptat în modul de a fi al omului, se desfășoară în cadrul necesar al relațiilor interumane. Perfecționarea acestor relații sub forma unei structuri sociale în cadrul naturii, dar relativ independentă de aceasta, permite „autonomizarea" treptată a practicii umane și apariția unui moment gnoseologic al practicii. Acest moment opera printr-o dedublare a lumii în conștiința primitivului. Dedublarea realității, caracteristică omului din perioada constituirii ginților, nu a însemnat apariția religiei, ci a premiselor acestui proces; dubletele nevăzute ale ființelor, lucrurilor sau acțiunilor au constituit materialul primordial al religiei care abia de acum urma să se formeze.

Procesul general al dedublării a determinat „descoperirea" sufletului (contrar convingerii idealiste după care acest raport ar fi invers).

Dedublarea tindea spre stabilizarea unor forme ale sale. Este cazul tabu-ului care devine o formă socială organizatorică, o memorie socială tradițională, o normă socială primară. Tabu-ul este modalitatea de exprimare a voinței grupului față de fiecare membru al său. Devenite cadre sociale de organizare, tabu-urile fac și mai accentuată autonomizarea societății față de natură.

Dar, forța colectivității asupra indivizilor, deși era forța lor înșiși, se manifestă pentru ei ca fiind în afara lor, dincolo de ei și împotriva lor. Cadrele sociale par a fi ceva exterior și preexistînd comunității. Apare astfel o înstrăinare a omului față de propria sa putere și ființă. Înstrăinarea omului devine evidentă odată cu formarea ideii de „forță ascunsă" (obiectivă).

Rod al unui îndelungat proces de abstractizare și generalizare, această" forță ascunsă" va părea ca fiind tot mai ruptă de realitate, ca fiind superioară realității, personificată în ființe supranaturale, ele însele înzestrate cu darul „facerii lumii".

În chip eronat se afirmă uneori că formarea la omul primitiv a ideii de forțe ascunse, stihinice, se datorește necunoașterii și nestăpînirii de către acesta a fenomenelor fortuite ale naturii. În realitate, această reprezentare a decurs din însăși activitatea oamenilor, din practica socială *generatoare, în condiții determinate, de înstrăinare.* Disputa mai veche asupra faptului dacă omul a „zeificat" mai întîi forțele naturii sau forțele sociale, este neavenită pentru că vizează o falsă problemă; primitivul nu făcea distincție între natură și societate și, ca atare, „zeificarea" privea lumea în integralitatea ei obiectiv-subiectivă.

Din același motiv, ni se pare o falsă dilemă și faptul dacă înstrăinarea omului poartă genetic *mai întîi* față de natură sau față de societate. Deși mitologiile ne comunică zeitățile în transcendența lor, ele erau pentru primitiv imanente. Abia prin diferențierea făcută treptat între natură și societate, zeitățile transcendă [3, p. 94].

Din însuși specificul genezei istorice a înstrăinării, care se leagă într-un fel de dedublarea omului primitiv față de realitate, putem conchide că în faza sa inițială înstrăinarea avea un caracter imanent practicii sociale; apariția religiei a însemnat pentru înstrăinare trecerea de la imanent la transcendent. Neconsiderarea acestei faze în evoluția înstrăinării umane nu ar permite înțelegerea destinului istoric însuși al procesului înstrăinării.

Neavînd o înțelegere conștientă asupra situației sale înstrăinate, omul se lovea în mod spontan de zidul înstrăinării sale. Caracteristic este faptul că omul încerca să lupte împotriva consecințelor înstrăinării, desigur tot spontan și de-a lungul întregii sale istorii presocialiste, tot prin acțiuni și mijloace înstrăinate. Este cazul magiei, de exemplu. Ca sacralizare a acțiu-

nii umane (deci ca o expresie a înstrăinării), magia reprezenta un ansamblu de „tehnici" (din arsenalul mijloacelor înstrăinate) prin care primitivul încerca să stăpînească forţele oculte, determinîndu-le să acţioneze pentru finalităţile sale practice. Magia n-a reprezentat istoriceşte decît o prefigurare a luptei umane împotriva înstrăinării tot cu mijloace înstrăinate.

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de socialism ştiinţific

BIBLIOGRAFIE

1. Marx K., Engels Fr., *Scrieri din tinereţe.* Ed. polit., Buc., 1968.
2. Kallós N., Roth A., *Axiologie şi etică.* Ed. şt., Buc., 1968.
3. Caraioan P., *Geneza sacrului.* Ed. şt., Buc., 1967.

SUR LA GENÈSE DE L'ALIÉNATION

(Résumé)

En général on explique la genèse social-politique de l'aliénation par la formation de la propriété privée. Par contre, nous considérons que, au point de vue historique, la propriété privée elle-même représente plutôt un effet de l'aliénation, ce qui a des implications considérables sur la délimitation de la place de l'aliénation dans la structure sociale ainsi que dans le développement historique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE SOCIAL-ECONOMICE

C.Z. 165.74;(498)

CARACTERUL UMANIST AL ILUMINISMULUI ROMÂNESC

DE

N. V. TURCU

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Universităţii" Al. I. Cuza" din Iaşi, din 22—24 octombrie 1968

„Ştim cu toţii cine fură cei dintîi apostoli a românismului. Cine nu cunoaşte numele glorioase ale lui Şincai, Petru Maior, Samuil Micu, Paul Iorgovici, Gheorghe Lazăr, care prin şcoli, prin cultivarea limbii şi a istoriei puseră stîlpii de temelie ai naţionalităţii române şi propagară ideea unităţii sale?"

Nicolae Bălcescu, *Puterea armată la români.*

În viaţa spirituală a Europei, iluminismul a avut un rol de seamă, făcînd trecerea de la vremurile evului de mijloc către concepţiile noi despre lume. Tabloul vieţii nu mai putea fi zugrăvit cu penelul muiat în ceară al sfinţilor părinţi. O schimbare a vechilor tipare în înţelegerea fenomenelor sociale şi naturale se impune tot mai mult. Filozofia începe să revină la menirea sa adevărată deoarece mintea refuză să mai creadă ceea ce nu se supune raţiunii şi evidenţei, logicii şi bunului simţ. Este şi firesc întrucît noile prefaceri sociale atrag după ele schimbarea concepţiilor filozofice. „A şti cu adevărat—va afirma acum Bacon—înseamnă a şti prin cauze". Dreptul de cetate al raţiunii se impune tot mai mult, iar Descartes şi Leibniz o vor chema să conducă lumea. Spirala ireversibilă a timpului îl smulge pe om din vechea supunere faţă de ordinea cerească şi pămîntească, punîndu-l să cugete şi să acţioneze în virtutea raţiunii. Irefutabilul „credo" este înlocuit prin lumina adevărului logic. Tendinţa de a se elibera, de a se smulge damnaţiunii sociale şi religioase îl determină pe om să cunoască, să se lumineze şi să lumineze la rîndul său. Noua orientare a culturii umaniste reactualizează maxima latină „sînt om şi nimic din ceea ce este omenesc nu-mi e străin".

În acest context, *Iluminismul* va ridica lumina culturii, a raţiunii, la rang de suprem judecător cu menirea de a afla adevărul şi de a arăta calea dreptăţii. Acum rolul ideologiei în viaţa socială devine tot mai însemnat. Pe această linie iluminismul exprimă în felul său ideile transfomării societăţii, aspiraţiile noii clase. Dorinţa fierbinte şi profund umană a gînditorilor iluminişti (cu toată eroarea care rezultă din credinţa că prin iluminare poate fi realizată eliberarea socială), era de a înlătura inegalitatea şi asuprirea, de a instaura dreptatea şi libertatea socială şi naţională.

Înţelegînd cerinţa vremii lor, iluminiştii de la noi s-au integrat pe deplin în mişcarea înoitoare care cuprinsese Europa. Străduinţa cărturarilor români de a scoate poporul de sub asuprirea naţională şi socială şi a-i reda libertatea şi independenţa, conferă curentului iluminist de la noi

un caracter patriotic și umanist. El nu a însemnat doar o manifestare culturală, ci și un început în lupta pentru drepturi sociale și politice.

Pornind de la realitățile existente în condițiile societății noastre, iluminismul românesc a suferit atît influența culturii și filozofiei franceze, cît și a celei germane.

Circulația ideilor înaintate din Apus cunoaște o mare amploare, mai ales după ce opera capitală a iluminismului și materialismului filozofic francez, *Enciclopedia*, ajunsese să fie cunoscută în întreaga Europă. Istoria este privită acum printr-o nouă prismă, iar societatea nu mai este considerată ca un dat încremenit de esență divină, ci, conform filozofiei luminilor, ea este înțeleasă ca o sumă a schimbărilor sociale. Dacă în evul mediu ritmul lent al evenimentelor nu conduce la imaginea unei transformări sociale continui, acum istoria capătă înțelesul de procesualitate, iar concluzia e că societatea poate și trebuie să fie transformată. Revoluțiile din Europa sînt tocmai o consecință a acestei optici. Despre revoluția franceză care a chemat realitatea socială în fața judecății rațiunii însuși H e g e l va scrie în *Prelegeri la filosofia istoriei* că „Aceasta a fost un minunat răsărit de soare".

Cunoscînd influența iluminismului german prin filiera W o l f f - B a u m g a r t t e n asupra iluminismului din Ardeal, ca și influența filozofiei franceze asupra întregii noastre gîndiri, conchidem că fenomenul iluminist de la noi este o rezultantă a originalității gîndirii autohtone în osmoză cu cea apuseană.

Alături de gîndirea logică riguroasă, alături de reformismul iluminismului german, întîlnim permanent ideile sociale ale unui V o l t a i r e, R o u s s e a u sau M o n t e s q u i e u.

Deși aduc argumente istorice și preconizează o schimbare pe calea reformelor, Samuil M i c u, Ș i n c a i și M a i o r iau atitudine hotărîtă în fața realităților sociale, iar B u d a i - D e l e a n u și I o r g o v i c i merg chiar pînă la schimbări revoluționare, viziune apropiată de cea franceză (de pe o poziție totuși romantică).

Dacă umanismul renascentist se caracterizează prin întoarcerea la *om*, situîndu-l în centrul preocupărilor spirituale, umanismul iluminist are în vedere umanizarea societății ca atare, eliberarea poporului, nu doar a omului ca entitate spirituală; o eliberare socială și spirituală totodată, una prin cealaltă pornind de la repunerea în drepturi a rațiunii.

Alături de problemele sociale, iluminismul românesc a avut înscris în programul său dezideratul apărării ființei naționale. Alături de eliberarea spirituală și socială, lupta pentru eliberarea națională joacă un rol cel puțin egal. Crezul era acesta: a fi partizanul progresului, a urmări ridicarea țării înseamnă a fi un adept al umanismului, după cum a fi împotriva progresului însemna a fi împotriva umanității. Nota progresistă întregește caracterul de profund umanism al iluminismului.

Vorbind despre iluminism, L e n i n sintetizează trăsăturile sale la un număr de trei: lupta pentru înlăturarea iobăgiei, promovarea culturii și învățămîntului și apărarea intereselor maselor populare. Acestor trăsături iluminismul românesc a adăugat-o pe aceea a dreptății naționale. Așa se face că iluminismul Școlii Ardelene își înscrie în programul său repunerea în drepturi a poporului român, eliberarea națională, dreptul la lumină și viață.

În acest sens trăsătura esențială a gîndirii lui Samuil Micu o constituie încercarea de a argumenta rațional dreptul poporului român de a coexista cu celelalte naționalități din Ardeal, Coordonatele pe care se sprijină întregul și pe care filozoful dezvoltă ideile sale, privind normele vieții sociale, sînt trăsăturile specifice poporului nostru traduse de el prin *legea firei*, alături de rațiune care este condusă de logică și știință. Acesta era un mod de a gîndi pe care autorul îl dezvoltă în scrierea *A filosofiei cei lucrătoare*. În accepțiunea sa binele și fericirea sînt o consecință a acțiunii legii firei, iar menirea omului este aceea de a înlătura piedicile care ar sta în calea acțiunii acestei legi.

Filozofia afirmă că oamenii nu se nasc nici buni, nici răi; ei devin buni sau răi datorită împrejurărilor în care trăiesc, împrejurări cărora li se adaugă lipsa de înțelegere a esenței lucrurilor. De aici concluzia că firea omului trebuie să constituie un subiect demn de o cercetare atentă. În urma acestei analize vom afla că bărbăția și curajul, ca și dragostea de patrie, sînt porunci pe care legea firii le conține: „Că legea firei poruncește ca pre noi și viața noastră, și toate bunătățile care de la dumnezeu le avem, să le apărăm de vrăjmașii cei ce cu silă se scoală asupra noastră".

Dacă izvorul faptelor rezidă în firea omului, puterea de a le călăuzi revine rațiunii. Aici se resimte influența lui Leibniz, căci S. Micu studiază la Viena unde vine în contact

cu iluminismul german. Întrucît calea adevărului trebuie să fie sigură, se impune ca tulburările minții să fie înlăturate (o apropiere de viziunea baconiană) și logica este acel îndreptar al minții în cunoașterea esenței lucrurilor și a firii umane. Micu ne atrage de asemenea atenția asupra limbii și a formulărilor pe care le facem. El ne îndeamnă să cunoaștem graiul viu al poporului, vechile izvoare, dar fără să neglijăm contribuția proprie în elaborarea ideilor. În peregrinările sale prin Ardeal, cărturarul observă viața oamenilor și ia parte la amărăciunile lor.

Firește, limitările scrierilor sale filozofice sînt vizibile dar ele sînt și ale epocii în care sînt scrise. Meritul lui Micu este că el vede rolul filozofiei în viața umană: „Măcar că sînt unii carii judecă cum că pre cei mai tineri nu să cade a-i lăsa să învețe metafizica, pentru că multe și încurcate întrebări cuprinde, care mai bine este a nu le ști decît a le ști, însă eu judec că nu trebuie a opri pre cei mai tineri de la desfătarea metafizicii, cu atîta, cu cît mai mult folosește să ajungă ei ca să poată ales gîndi, care lucru a-l dobîndi foarte mult ajută această învățătură a metafizicii, după ce acum s-au curățit de multe încurcături ale sholasticilor" (*Prolegomena de metafizică*).

De apreciat la S. Micu este apelul pe care acesta îl face la faptele istorice, la obiceiuri și limba vorbită, la dreptul natural, totul în sprijinul dovedirii că românii trebuie să se bucure de prerogativele care decurg de aici. Prin aceasta filozoful participă intens la lupta politică a românilor din Ardeal. Numele său este legat de frămîntările celui mai important act politic al românilor din Transilvania secolului al XVIII-lea, cunoscut sub numele de *Supplex Libellus Valachorum*. În acest act erau cuprinse revendicările poporului român din Transilvania prin care se stipula recunoașterea națiunii române ca pe o națiune politică egală în drepturi cu celalte trei națiuni politice. Nu se punea doar problema recunoașterii ca nație, ci, mai mult, se cerea ca reprezentarea în viața politică să fie în funcție de numărul locuitorilor. La această mișcare participă toți cărturarii iluminiști ai Ardealului, iar Samuil Micu, prin scrisul și activitatea sa, cu atît mai mult. Gînditorul ardelean merge mai departe afirmînd chiar ideea unirii Principatelor de istoria cărora se ocupă. El critică dependența față de turci și găsește că aceasta e cauzată mai ales de separarea celor două țări, Moldova și Țara Românească. În *Scurtă cunoștință* el scrie: „Mai bine ar fi fost să nu să fi despărțit în două domenii, ci și Țara Românească și Moldova sub un stăpânitoriu să fi fost, că așa puterea le-ar fi fost mai tare și nici turcii, nici alte neamuri nu i-ar fi biruit [1].

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de socialism științific

BIBLIOGRAFIE

1. Micu S., *Scrieri filozofice*. Ed. șt., Buc., 1966, p. 27.

SOME ASPECTS OF THE HUMANISME OF ROMANIAN ENLIGHTEMMENT

(Summary)

This paper tries to throw into relief the European historical environment in which the Transilvanian illuminism can be included. As we have been limited by space in giving an exhaustive presentation of the phenomenon and of this movement's reprezentatives, we resorted to a rongh presentation of some specific aspects in S. Micu's philosophical thinking. S. Micu is one of the most outstanding scholans of the Romanian Enlightemment,

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA VII
ȘTIINȚE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 335.55

ACTUALITATEA IDEILOR LENINISTE CU PRIVIRE LA TRECEREA DE LA CAPITALISM LA SOCIALISM

DE

RODICA CEPĂREANU, TRAIAN ASĂVOAIE și I. MOCANUL

Activitatea revoluționară cît și opera teoretică a lui V. I. L e n i n se caracterizează prin abordarea dialectică a fenomenelor vieții sociale. Ținînd seama de faptul că mersul înainte al omenirii este determinat de legi generale cu caracter obiectiv, că această necesitate obiectivă devine realitate prin acțiunea claselor sociale, a partidelor revoluționare, Lenin a subliniat necesitatea studierii atente a condițiilor concret-istorice în care se desfășoară procesul revoluționar, necesitatea îmbinării în mod dialectic a generalului cu particularul. Elaborarea unei strategii și tactici științifice care îmbină armonios cerințele generale cu cele rezultate din specificul dezvoltării fiecărei țări, reprezintă premisa fundamentală a victoriei socialismului și comunismului.

Îmbinarea justă a generalului cu particularul implică lupta împotriva tendințelor de a absolutiza una sau alta din aceste laturi. „Sarcina constă — spunea Lenin — în a ști să aplici principiile generale și fundamentale ale comunismului la relațiile specifice dintre clase și partide, la ceea ce este specific în dezvoltarea obiectivă spre comunism, la particularitățile fiecărei țări în parte pe care trebuie să știi să le studiezi, să le descoperi, să le presupui" [1, p. 74].

Ideile formulate de Lenin cu privire la trecerea omenirii de la capitalism la socialism, indicațiile practice date partidelor comuniste și muncitorești din vremea sa, sînt de mare actualitate pentru activitatea partidelor comuniste în lupta lor pentru înfăptuirea revoluției și construcției socialiste în diferite țări. Dacă socialismul este unic prin trăsăturile sale fundamentale ca orînduire deosebită de orînduirea capitalistă, căile înfăptuirii sale diferă de la țară la țară, de la o epocă istorică la alta.

Descoperind noile legități ale societății capitaliste în epoca imperialismului, epocă în care „dezvoltarea capitalismului are loc extrem de inegal în diferite țări" [2, p. 135] și ținînd seama de faptul că „în lumea capitalistă n-au existat niciodată și nu puteau exista nici uniformitate, nici armonie, nici proporționalitate" [3, p. 292], Lenin arăta că drumul spre socialism al națiunilor nu se va înfăptui în mod uniform, fiecare aducînd un specific sau altul în funcție de situația concretă în care se va desfășura procesul revoluționar.

Cerînd partidelor comuniste să studieze cu atenție particularitățile acestui proces în fiecare țară și în fiecare etapă, să dea dovadă de principialitate și suplețe, de capacitatea de a ține seama la timp de schimbările situației, Lenin s-a ridicat cu hotărîre împotriva acelor care „ar vrea să imagineze o rețetă care să dea proletariatului soluții gata dinainte pentru toate împrejurările vieții" [4, p. 24].

În condițiile trecerii de la revoluția burghezo-democratică la revoluția proletară în Rusia, Lenin a oferit un strălucit exemplu de suplețe tactică, capacitatea de a ține seama la timp de schimbarea situației politice, a raportului de clasă existent. Astfel, renunțînd la lozinca

„Toată puterea în mîna sovietelor" formulată în celebrele „Teze din Aprilie", care preconiza calea paşnică de cucerire a puterii, Lenin a lansat lozinca insurecţiei, ca singura cale posibilă de cucerire a puterii politice de către proletariat, în condiţiile noi, create în lunile iunie-iulie 1917.

Studiind mişcarea comunistă şi muncitorească internaţională de după victoria revoluţiei din octombrie 1917, Lenin a apreciat ceea ce este nou, diferit de situaţia din Rusia şi a indicat comuniştilor să ţină seama de aceasta în activitatea lor. Astfel, în condiţiile victoriei revoluţiei proletare din Ungaria din 1919, Lenin a sesizat că „Forma de trecere de la dictatura proletariatului este în Ungaria cu totul alta decît în Rusia; demisia de bună voie a guvernului burghez, restabilirea instantanee a unităţii clasei muncitoare a unităţii socialismului pe baza programului comunist" [5, p. 385].

Referindu-se la activitatea comuniştilor din Transcaucazia în condiţiile victoriei revoluţiei şi trecerii la construirea socialismului, Lenin le cerea acestora să înţeleagă ceea ce este specific în situaţia lor şi să acţioneze în consecinţă. „Nu copiaţi tactica noastră — îi avertiza — ci analizaţi dvs. înşivă cauzele originalităţii ei, condiţiile şi rezultatele ei, şi căutaţi să aplicaţi acolo, la dvs., nu litera, ci spiritul, sensul, învăţămintele experienţei anilor 1917—1921" [6, p. 292]. Lenin recomanda chiar „o trecere mai înceată, mai prudentă şi mai sistematică la socialism — iată ce este posibil şi necesar pentru republicile din Caucaz, spre deosebire de R.S.F.S.R." [6, p. 201].

V. I. Lenin a respins cu energie orice tendinţe de a imita necritic, în condiţiile trecerii la socialism, diferitele „modele", considerînd aceasta ca „o prostie", o mare greşală pentru activitatea comuniştilor. În acest sens, la Congresul al III-lea al Internaţionalei comuniste din iunie-iulie 1921, răspunzînd lui Serrati, care făcea parte din rîndul celor ce acuzau pe bolşevici că ar voi să fie imitaţi, Lenin spunea: „Noi n-am vrut niciodată ca Serrati să imite în Italia revoluţia rusă. Asta ar fi o prostie" [7, pag. 21], subliniind că principiile revoluţionare fundamentale trebuie să fie adaptate la particularităţile diferitelor ţări.

Dezvoltarea societăţii omeneşti în trecerea de la capitalism la socialism — marcată de victoria Marii Revoluţii Socialiste din Octombrie — a confirmat teza leninistă cu privire la diversitatea, varietatea căilor de trecere de la capitalism la socialism.

Victoria revoluţiei socialiste într-un şir de ţări din Europa şi Asia, printre care şi ţara noastră, în condiţiile create în timpul şi după cel de-al doilea război mondial ca şi victoria socialismului în Cuba, a arătat că revoluţia şi construcţia socialismului s-au înfăptuit în mod diferit, în funcţie de condiţiile concrete şi particularităţile din fiecare ţară în parte. Previziunea lui Lenin, exprimată în 1916, că „Toate naţiunile vor ajunge la socialism, faptul este inevitabil, dar nu vor ajunge toate chiar în acelaşi fel; fiecare va aduce un specific exprimat într-o anumită formă de democraţie, într-un anumit ritm al transformărilor socialiste ale diferitelor laturi ale vieţii sociale" [2, pag. 125], este confirmată de viaţă.

În etapa actuală, cînd puterea de înrîurire a clasei muncitoare, a sistemului mondial socialist şi a tuturor forţelor antiimperialiste a crescut considerabil, se creează condiţii tot mai favorabile pentru cucerirea puterii politice de către clasa muncitoare şi aliaţii ei, pentru victoria socialismului. În aceste condiţii noi, problemele căii de trecere de la capitalism la socialism, cît şi cele ale formelor şi metodelor de construire a socialismului preocupă partidele comuniste şi muncitoreşti.

În Programul Partidului Muncii din Elveţia se subliniază, pornindu-se de la constatarea diversităţii condiţiilor, a particularităţilor şi tradiţiilor existente că „pot exista şi există neapărat căi diverse pentru a merge spre socialism" [9]. La Congresul P. C. din Austria din anul 1968, preşedintele partidului, F. M u h r i, subliniind condiţiile diferite ce există de la ţară la ţară, arăta că „formele şi căile de trecere la socialism vor fi pentru Austria diferite faţă de cele ale revoluţiilor ce au avut loc" [10]. În documentul, manifest, intitulat „Pentru o democraţie avansată, pentru o Franţă socialistă", adoptat de Plenara C.C. al P.C. Francez din 5—6 decembrie 1968 se sublinia necesitatea găsirii unor alte mijloace decît cele folosite pînă acum, în vederea înfăptuirii revoluţiei şi construcţiei socialismului în Franţa [11]. În acelaşi sens, la Congresul P.C. Italian, Luigi L o n g o, secretar general al partidului, arăta că P.C. Italian consideră că solidaritatea cu ţările socialiste nu este o solidaritate necritică, preluarea unui model şi imitarea acestora, ci porneşte de la o „autonomie deplină" în aprecierea experienţei diferitelor ţări socialiste [12].

La cel de al XIV-lea Congres al P.C. din Chile, secretarul general L. C o r v a l a n, arăta în raportul prezentat în fața Congresului, referindu-se la caracterul revoluției și conținutul puterii ce urmează a fi instaurată, că ,,Pentru marxiști, conținutul noii puteri și caracterul acestei revoluții sînt determinate, în primul rînd, de realitate. Ele nu pot fi stabilite în mod subiectiv și nici încadrate în scheme artificiale, întrucît ar exista pericolul întîrzierii procesului" [13].

Varietatea formelor de trecere de la capitalism la socialism nu se va putea opri la ,,modelul" francez, austriac, italian sau chilian. Cu cît va fi mai mare numărul popoarelor ce vor păși spre socialism, cu atît va fi mai amplă gama de particularități, de condiții specifice în care se va desfășura procesul revoluționar. Din acest punct de vedere, așa cum arăta tovarășul Nicolae C e a u ș e s c u, exprimînd poziția P.C.R., ,,Faptul că edificarea socialismului are loc în condiții deosebite de la țară la țară impune adoptarea unor forme și metode diferite, a unor soluții concrete diferențiate" [8].

Partidul Comunist Român, fidel ideilor leniniste, a afirmat în repetate rînduri că procesul trecerii la socialism se înfăptuiește nu prin uniformizarea modelelor și căilor folosite, ci prin diversificarea acestora în funcție de particularitățile specifice fiecărei țări. Fiind rezultatul unor condiții interne specifice, revoluția și construcția socialismului se înfăptuiesc prin activitatea proprie a fiecărui partid comunist, a luptei clasei muncitoare, a tutoror forțelor înaintate ale poporului respectiv. De aici decurge ca un imperativ dreptul exclusiv al fiecărui partid marxist-leninist de a-și elabora de sine stătător linia politică, obiectivele concrete, căile și metodele atingerii acestora, aplicînd creator adevărurile general valabile ale marxism-leninismului și concluziile pe care le desprinde din studierea experienței celorlalte partide comuniste, la condițiile interne, specifice din fiecare țară.

În întreaga sa activitate de înfăptuire a revoluției și construcției socialismului, P.C.R. s-a călăuzit neabătut după ideile general valabile ale marxism-leninismului pe care le-a aplicat în mod creator la condițiile specifice ale României, valorificînd în mod critic și experiența altor partide comuniste.

Primită la 25 V 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de socialism științific

BIBLIOGRAFIE

1. L e n i n V.I., *Opere complete.* Vol. **41,** ed. II, Ed. polit., Buc., 1966.
2. L e n i n V.I., *Opere complete.* Vol. **30,** Ed. polit., Buc., 1964.
3. L e n i n V.I., *Opere.* Vol. **29,** Ed. polit., Buc., 1959.
4. L e n i n V. I., *Stîngismul, boala copilăriei comunismului.* Ed. IV, E.P.L.P., Buc., 1953, p. 24.
5. L e n i n V.I., *Opere complete.* Vol. **38,** Ed. polit., Buc., 1966.
6. L e n i n V.I., *Opere complete.* Vol. **43,** Ed. polit., Buc., 1966.
7. L e n i n V.I., *Opere complete.* Vol. **44,** Ed. polit. Buc. 1967.
8. * * * *Interviul acordat de președintele Consiliului de Stat N. Ceaușescu, ziarului ,,Le Figaro".* ,,Scînteia", nr. 8432, 22 mai 1970.
9. * * * ,,Voix Ouvrière", 29 iunie 1968.
10. * * * ,,Volkstimme", 27 iunie 1968.
11. * * * ,,L' Humanité", 7 decembrie 1968.
12. * * * ,,Scînteia", 11 februarie 1969.
13. * * * ,,Il Siglo", 24 noiembrie 1969.

L'ACTUALITÉ DES IDÉES DE LÉNINE CONCERNANT LE PASSAGE DU CAPITALISME AU SOCIALISME

(Résumé)

L'étude comprend des idées, des thèses et aussi quelques exemples donnés par Lénine concernant la variété des voies et des méthodes concernant le passage du capitalisme au socialisme. Ces thèses ont reçu leur confirmation de la vie elle-mème et elles guident aujourd'hui l'activité des partis ouvriers et communistes de différents pays. On présente dans cet ordre d'idées les appréciations de différents partis communistes, parmi lesquels le Parti Communiste Roumain.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 949.8

CARACTERUL NAŢIONAL AL INSURECŢIEI DE LA 23 AUGUST 1944 [1])

DE

C. JOFA şi ERMIL LARGER

Moment crucial în viaţa şi destinele poporului român, insurecţia armată de la 23 August 1944, înfăptuită de forţele patriotice sub conducerea partidului comunist, se înscrie ca o pagină de aur în istoria României. Ea reprezintă unul dintre cele mai strălucite acte de istorie naţională, care prin conţinutul şi urmările sale, nu numai că poate sta alături de măreţele şi însemnatele acte ale înaintaşilor în lupta pentru menţinerea şi afirmarea fiinţei naţionale, dar întruchipează o continuare şi o desăvîrşire a acestora, într-un cadru şi pe un plan nou şi prin aceasta le depăşeşte.

Insurecţia armată de la 23 August 1944 nu a fost un act de disperare şi nici o încercare aventuristă, căreia numai sorţii urmau să-i hotărască reuşita; ea a fost un act de maturitate, de luciditate şi responsabilitate deplină a forţelor înaintate ale naţiunii, în frunte cu clasa muncitoare şi partidul său comunist.

Înscriindu-se organic în lupta de veacuri a poporului român împotriva asupririi sociale şi naţionale, insurecţia armată de la 23 August 1944 are prin încadrarea în etapa istorică de dezvoltare, pe care o parcurgea ţara, prin sfera de cuprindere, prin obiectivele, conţinutul şi importanţa sa, un profund caracter naţional.

Insurecţia armată din august 1944 are un caracter naţional pentrucă îşi trage rădăcinile adînci din relaţiile economice şi social-politice ale ţării noastre, din particularităţile dezvoltării României moderne. Ea a reprezentat un moment necesar, o verigă organică în lanţul revoluţiei burghezo-democratice, în noile condiţii ale dependenţei faţă de imperialismul germano-fascist şi a dezastrului ce ameninţa România prin continuarea participării la război alături de Axă. Fiind îndreptată împotriva guvernului fascist al lui Antonescu şi a dominaţiei hitleriste, insurecţia armată avea ca scop răsturnarea celui mai reacţionar produs al regimului burghezo-moşieresc şi al evoluţiei imperialismului internaţional, urmărea instaurarea unui guvern naţional şi democratic, reprezentînd toate forţele patriotice, redobîndirea teritoriului răpit prin Dictatul de la Viena, eliberarea ţării de sub ocupaţia germano-fascistă, redobîndirea independenţei şi suveranităţii naţionale. Prin aceste obiective fundamentale care răspundeau celor mai stringente aspiraţii ale întregii naţiuni, insurecţia armată de la 23 August 1944 dobîndeşte un pronunţat caracter naţional, realizarea lor fiind hotărîtoare pentru salvarea naţiunii române de la o catastrofă iminentă, pentru destinele sale viitoare. Prin conţinutul lor, aceste obiec-

---

1) Extras din comunicarea prezentată la sesiunea jubiliară organizată de Filiala Iaşi a Academiei R.S.R. şi de Institutele de învăţămînt superior, dedicată celei de a XXV-a aniversări a eliberării României de sub jugul fascist.

tive reflectau interesele generale ale tuturor claselor, păturilor sociale și grupărilor politice, a căror soartă era legată, într-un fel sau altul, de soarta națiunii.

Caracterul național al insurecției armate rezultă, așadar, și din faptul că la înfăptuirea și sprijinirea ei au participat majoritatea claselor și păturilor sociale, diverse grupări politice și întreaga armată națională. Ea a atras în lupta împotriva unui mănunchi restrîns de elemente reacționare, care au trădat interesele naționale, și împotriva dominației fasciste, imensa majoritate a poporului, a cuprins întreaga țară. Expresia caracterului național o constituie crearea Frontului patriotic antihitlerist și apoi a Blocului Național Democrat, care unea într-o largă coaliție toate forțele patriotice și democratice, pe toți cei care, indiferent de motiv, erau interesați în răsturnarea dictaturii militare fasciste și eliberarea de sub dominația Germaniei hitleriste.

Afirmarea și recunoașterea caracterului național al insurecției armate și al revoluției populare începute prin ea, nu înseamnă negarea caracterului lor de clasă. Între caracterul național și de clasă al unor evenimente de acest gen, nu există opoziție, ele nu se exclud, ci se presupun. Insurecția națională de la 23 August 1944, urmărind și obiective cu caracter social, are un evident caracter de clasă, care se exprimă prin aceea că ea a fost îndreptată împotriva celor mai reacționare vîrfuri ale burheziei și moșierimii, dînd o lovitură puternică puterii de stat burghezo-moșierești. În al doilea rînd, caracterul de clasă rezultă și din scopurile, năzuințele particulare ale participanților. Pentru fiecare clasă, pătură socială sau grupare politică participantă, interesul general-național — salvarea țării — era legat de mobiluri și interese proprii. Deosebirea intereselor de clasă nu împiedică lupta comună în astfel de momente, întrucît, toate aceste interese deosebite sînt în ultimă instanță legate de soarta națiunii.

Orice mișcare națională, în funcție de caracterul epocii în care are loc, se desfășoară sub conducerea și în jurul unei anumite clase sociale, purtătoare a tendințelor obiective ale progresului social, capabilă să exprime și să realizeze o dată cu propriile sale interese și năzuințele celorlalte clase și pături sociale. Astfel, întotdeauna cînd o națiune se află în momente critice, din sînul ei se ridică o forță socială capabilă să grupeze principalele forțe și să asigure progresul social.

În condițiile specifice, în care s-a dezvoltat națiunea română, rolul de a organiza și a conduce lupta pentru apărarea intereselor fundamentale ale poporului român, a revenit clasei muncitoare. Clasa muncitoare s-a afirmat timp de un secol ca forța de avangardă a națiunii române, preluînd și ridicînd pe o treaptă superioară tradițiile luptei de veacuri a poporului român pentru libertate, unitate națională, independență și progres social. Continuator al celor mai bune tradiții de luptă ale poporului, pentru eliberarea socială și națională, Partidul Comunist Român a ridicat sus steagul luptei pentru apărarea demnității naționale, pentru apărarea intereselor clasei muncitoare și ale tuturor celor ce muncesc. Partidul Comunist Român a organizat masele populare în lupta pentru drepturi și libertăți democratice, pentru răsturnarea regimului burghezo-moșieresc, înscriind prin activitatea sa pagini glorioase de eroism în istoria poporului român. Conducînd această luptă, partidul comunist a devenit cu adevărat un partid național, recunoscut de toate celelalte forțe sociale și politice, ca singurul capabil să salveze poporul român.

Prin pregătirea și înfăptuirea insurecției naționale, P.C.R. a reușit să transforme nemulțumirea și revolta maselor, sentimentul demnității naționale, aversiunea poporului față de fascism într-un război național; căci insurecția începută la 23 August 1944 s-a dezvoltat într-un astfel de război. Participarea României, alături de Națiunile Unite, la războiul antifascist a avut din toate punctele de vedere un caracter național. Acest caracter rezultă din aceea că la el a participat, într-un fel sau altul, întreaga națiune; toate resursele materiale și umane au fost mobilizate pentru asigurarea desfășurării sale și ceea ce este mai important constă în faptul că acesta a fost un război de eliberare națională cu multiple și profunde implicații pentru destinele poporului român.

Prin înfăptuirea insurecției armate și prin războiul național popular antifascist, România s-a eliberat și și-a redobîndit teritoriile ce-i fuseseră smulse de fascism. Prin aceste acte profund patriotice, națiunea română și-a dovedit dorința și capacitatea de a fi ea însăși, capacitatea de a supraviețui, de a-și hotărî singură soarta în mod suveran. Multiple sînt motivele care ne dau certitudinea că fără lupta plină de jertfe și sacrificii a P.C.R., a clasei muncitoare, a întregului nostru popor, alta ar fi fost soarta postbelică a României, cu totul defavorabilă nouă. Acesta este numai unul din aspectele cu adevărat naționale ale importanței înfăptuirii insurecției armate și a participării la războiul antifascist.

Alături de redobîndirea independenței și suveranității naționale, insurecția armată prezintă și sub alte aspecte o importanță hotărîtoare pentru destinele poporului român. Ea a adus definitiv pe prim plan în viața politică și socială a țării, clasa muncitoare și partidul comunist, a demonstrat maturitatea și capacitatea lor de a conduce națiunea română pe drumul libertății și progresului social, de a răspunde de soarta sa; a dat o puternică lovitură regimului burghezo-moșieresc, după care acesta nu și-a mai putut reveni. Marcînd începutul revoluției populare în țara noastră, insurecția populară, înfăptuită de forțele patriotice sub conducerea partidului comunist, a ridicat la acțiune istorică independentă mase imense, de milioane de oameni, care în focul luptei împotriva forțelor reacționare interne și externe au tras o dată pentru totdeauna o graniță de neșters între vechea și noua Românie.

Deschizînd drumul unor profunde transformări revoluționare în toate domeniile de viață ale țării, insurecția națională de la 23 August 1944 stă la baza succeselor fără precedent obținute de poporul român, condus de partidul comunist, în cei 25 de ani de la eliberare. Ea constituie certificatul de naștere al României contemporane, semnat cu sîngele a mii de comuniști și patrioți înaintați.

Insurecția armată din august 1944, dezvoltată dintr-o îndelungată luptă antifascistă de masă, rezultat al unor acumulări treptate de elemente ale revoluției, își are cauzele determinante în condițiile interne ale României și a fost un act al forțelor înaintate ale națiunii române, în frunte cu patidul comunist. Dar, cum națiunea română, la fel ca și orice altă națiune, nu s-a dezvoltat izolat de celelalte popoare, insurecția armată este prin mii de fire legată de evoluția generală a situației internaționale, de lupta generală a popoarelor împotriva fascismului.

O analiză complexă și obiectivă a desfășurării evenimentelor ne dezvăluie o condiționare reciprocă, o legătură strînsă, bilaterală între insurecția poporului român și lupta antifascistă a popoarelor. Rezistența națională antifascistă a poporului român a contribuit la întărirea luptei generale împotriva fascismului și, în același timp, a fost influențată puternic de aceasta. O puternică legătură a existat între lupta antifascistă a poporului nostru și lupta antihitleristă a popoarelor sovietice, care și-au adus contribuția esențială la înfrîngerea Germaniei. Victoriile obținute de Armata Sovietică au creat condiții externe favorabile înfăptuirii insurecției armate în România, iar aceasta la rîndul ei a creat condiții optime pentru dezvoltarea ofensivei sovietice.

Moment inseparabil de întreaga istorie a poporului român, care își are izvorul în condițiile interne ale țării, insurecția armată, ca act național, se încadrează organic în istoria universală a luptei pentru progresul umanității. Prin înfăptuirea insurecției naționale și prin participarea la războiul împotriva Germaniei hiltleriste, poporul român și-a adus din plin contribuția materială și de sînge la marea epopee a salvării omenirii de robia fascistă, la cauza civilizației și progresului omenirii.

Primită la 25 V 1970

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de socialism științific

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ВОСТАНИЯ ОТ 23 АВГУСТА 1944 ГОДА

(Резюме)

Военное востание от 23 августа 1944 года осуществлёное патриотическими сплами народа, под руководствам Румынской Коммунистической Партии является узловыммоментам в жизни и судьбе румынского народа, представляя собой блестящее действие национальной истории румынского народа.

Являясь органическим звеном в многовековой борьбе румынского народа против национального и социального гнёта, это востание по своему обьёму, целей, содержанию и значению имеет глубоко национальный характер.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA VII
ȘTIINȚE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 330.191.5

UNELE CONSIDERAȚII CU PRIVIRE LA STADIUL DE DEZVOLTARE SOCIAL-ECONOMICĂ A ROMÂNIEI ÎN PREAJMA FĂURIRII STATULUI NAȚIONAL UNITAR ROMÂN

DE

GEORGETA MACARIE

Comunicarea prezentată la sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 2—4 iulie 1970

Lucrarea de față analizează cîteva aspecte teoretice și metodologice cu privire la stadiu de dezvoltare social-economică a țărilor în capitalism.

În analiza temei pornim de la două probleme: de ce apare necesitatea determinării stadiului de dezvoltare a unei țări și cum trebuie rezolvată în mod științific această chestiune, cu referiri speciale la România celui de al doilea deceniu al secolului XX.

În cadrul sistemului mondial al capitalismului toate țările s-au dezvoltat și se dezvoltă inegal. Pornind de la această premiză se constată că stadiile parcurse și cele la care se găsesc diverse țări în cadrul acestui sistem sînt diferite. Se poate aprecia pentru o țară capitalistă dezvoltată că a parcurs două sau trei stadii de dezvoltare, dacă admitem capitalismul monopolist de stat ca formă actuală de existență a capitalismului în țările dezvoltate, și că unele țări în curs de dezvoltare nu au parcurs încă nici un stadiu al capitalismului.

Stadiul dezvoltării social-economice trebuie analizat concret pe grupe de țări și în cadrul unei grupe, pentru fiecare țară în parte.

Determinarea stadiului de dezvoltare trebuie să se facă nu numai în funcție de factorul spațiu, ci și în funcție de factorul timp. Pentru aceeași țară caracterizarea stadiului trebuie făcută pe perioade distincte. O țară poate să parcurgă, în cadrul unei orînduiri social-economice, mai multe stadii sau unul singur. Este cazul României care, în cadrul orînduirii capitaliste, a parcurs doar stadiul premonopolist.

Subliniem toate aceste lucruri pentru a reliefa că sfîrșitul sec. XIX și începutul sec. XX nu a însemnat în mod obligatoriu, trecerea tuturor țărilor capitaliste, inclusiv a României, în stadiul monopolist al capitalismului.

Pentru definirea stadiului de dezvoltare social-economică a unei țări trebuie să se facă o analiză minuțioasă, multilaterală, a forțelor de producție, a relațiilor de producție, a contradicțiilor care se manifestă pe tărîm social-economic, a politicii, mai ales externe, a statului respectiv.

Caracterizarea forțelor de producție trebuie să se realizeze în primul rînd sub aspectul structurii producției. Se cere analiza detaliată a structurii de ramură, a structurii pe sectoare, a structurii forței de muncă, a structurii produsului social, a venitului național.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Structura de ramură a producţiei arată că România era în ajunul primului război mondial, o ţară agrară. Agricultura şi silvicultura contribuiau, în 1912—1913, în proporţie de 60% la formarea produsului social şi cu 67,1% la formarea venitului naţional, în timp ce contribuţia industriei în aceeaşi perioadă, era de numai 25% şi respectiv 19,6%. Agricultura avea o orientare pronunţat unilaterală, cerealieră. Ponderea suprafeţei ocupate cu cereale, în totalul suprafeţei agricole a ţării, era în 1911—1914 de 89,3%. Forţa de muncă ocupată în agricultură reprezenta cca 4/5 din populaţia activă a ţării.

În ceea ce priveşte industria aceasta se plasa pe locul doi în producţia de bunuri materiale, procesul de industrializare aflîndu-se în faza industriei uşoare. În 1913 producţia industriilor alimentare, hîrtie şi arte grafice, textilă şi pielărie reprezenta 49% din întreaga valoare a producţiei industriei mari prelucrătoare. În acelaşi an industria petrolieră şi a lemnului — ramuri producătoare de materii prime — contribuiau cu 36,2%.

Caracterizarea forţelor de producţie trebuie să se facă în al doilea rînd, sub aspectul nivelului de dezvoltare a producţiei. Compararea ponderii diferitelor ramuri în produsul social în venitul naţional şi în forţa de muncă permite să desprindem concluzii importante cu privire la nivelul tehnic al producţiei. În aceeaşi direcţie merge şi analiza gradului de concentrare a producţiei şi a capitalului, a nivelului tehnic al producţiei şi a tipului de reproducţie care le sintetizează.

Ponderea industriei şi agriculturii în produsul social, venitul naţional şi în forţa de muncă ocupată în 1912—1913, în economia României sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Ramura	Produs social	Venit naţional	Populaţia activă
Industrie	25	19,6	9,3
Agricultură	60	67,1	80,7

Se remarcă faptul că mai puţin de 1/10 din populaţia activă a ţării, ocupată în industrie, contribuia cu cca 1/5 la crearea venitului naţional şi cu 1/4 la crearea produsului social, în timp ce peste 4/5 din populaţia activă, ocupată în agricultură, contribuia numai cu 67,1% la producerea venitului naţional şi cu 60% la produsul social. Cifrele de mai sus denotă eficienţa mult mai mare a muncii din industrie, cu tot nivelul tehnic redus al acestei ramuri.

În primele decenii ale sec. XX înzestrarea tehnică a industriei a făcut paşi însemnaţi. Cu toate acestea se menţinea la dimensiuni modeste. Semnificativă în acest sens este forţa motrică ce revenea în medie pe un muncitor şi pe o întreprindere în industrie mare. Ea se cifra în 1915 la numai 2,25 H.P. şi respectiv 140,7 H.P.

De altfel şi gradul de concentrare a capitalului şi producţiei era redus. În acelaş an — 1915 — numărul mediu de muncitori ce revenea pe o întreprindere din industria mare era de numai 63, în condiţiile nivelului tehnic amintit, iar valoarea producţiei şi a capitalului era de 20 838 şi respectiv 13 538 mii lei 1929 [1]).

În agricultură, deşi pămîntul era concentrat în majoritate în mîinile moşierilor, datorită faptului că cea mai mare parte a moşiilor erau arendate şi apoi subarendate ţărănimii muncitoare se poate aprecia că pînă la primul război mondial nu a existat marea cultură.

În concluzie, în economia României din deceniul al II-lea al secolului XX se înfăptuia o reproducţie capitalistă lărgită de tip agrar.

Structura comerţului exterior, determinată de structura producţiei şi de nivelul ei de dezvoltare, vine să completeze caracterizarea forţelor de producţie. La o structură asemănătoare a producţiei pentru diferite ţări, nivelul tehnic este hotărîtor.

În exportul României pe anii 1910 — 1914, produsele agricole reprezentau 88%, iar petrolul şi lemnul 12% din valoarea totală. Importul era format aproape în exclusivitate din produse industriale, din care 3/5 erau bunuri de consum şi 2/5 mijloace de producţie.

---

[1]) Toate datele folosite au ca sursă primară [5], [6].

În sfîrșit, pentru țări egale ca mărime, locul lor în economia mondială este încă un indiciu în caracterizarea forțelor de producție.

În caracterizarea relațiilor de producție trebuie să se țină seama de totalitatea relațiilor de producție existente într-o țară și de cele care au caracter dominant. Trebuie să se analizeze structura de clasă existentă și poziția claselor respective, contradicțiile social-economice și acuitatea lor.

La începutul sec. XX, în România moșierimea, clasa cea mai reacționară a societății, avea poziții puternice în economia și viața politică a societății. Cea mai mare parte a populației era formată din țărănime, clasă cu un însemnat potențial revoluționar, dar care nu era integral valorificat datorită lipsei de organizare. Dezvoltarea capitalismului în România la sfîrșitul sec. XIX și începutul sec. XX a însemnat și dezvoltarea burgheziei și a proletariatului. Pactizarea din punct de vedere politic a burgheziei cu moșierimea a diminuat rolul burgheziei în evoluția societății românești. Forța cea mai înaintată a societății era clasa muncitoare, exponentă a aspirațiilor tuturor oamenilor muncii, purtătoare a progresului social.

O asemenea structură economică și socială nu este caracteristică statelor imperialiste.

La toate acestea și pe baza lor se adaugă analiza politicii externe a statului respectiv,,...imperialismul—arăta tovarășul Nicolae Ceaușescu la Congresul al X-lea al P.C.R. — nesocotește interesele naționale ale popoarelor, încalcă în mod brutal drepturile lor suverane, promovează o politică de inegalitate între națiuni, de subordonare a altor popoare ..." [3].

Concretizarea tuturor elementelor enunțate la economia României de la începutul sec. XX arată că România se afla în primul stadiu al dezvoltării capitaliste.

Elementele ce trebuie luate în analiză sînt complementare, se condiționează reciproc și numai analiza lor în ansamblu poate să dea o definire științifică a stadiului de dezvoltare social-economică. Ele redau conținutul principal al conceptului de stadiu al dezvoltării social-economice a unei țări. Analiza elementelor amintite și a evoluției lor ne dă dreptul să constatăm caracterul dinamic al stadiului de dezvoltare, faptul că imperialismul se dezvoltă din capitalismul premonopolist și în cadrul lui. Ca urmare, elemente ale imperialismului se găsesc în capitalismul premonopolist.

Trebuie avut în vedere și faptul că evoluția unei ramuri se încadrează în caracterizarea de ansamblu a stadiului de dezvoltare a țării. Dar fiecare ramură poate prezenta și o serie de elemente specifice, de particularități. Astfel, dacă ne-am referi la economia României din perioada analizată constatăm că, deși avea un caracter preponderent agrar, dezvoltarea industriei, cu toată înapoierea sa, era superioară dezvoltării medii a economiei, și în primul rînd a agriculturii, atît din punct de vedere al forțelor de producție, cît și din punct de vedere al relațiilor de producție. Această afirmație își menține valabilitatea și pentru perioada interbelică. Datele ne-o confirmă. Înseamnă că în analiza stadiului de dezvoltare social-economică a unei țări trebuie luată în considerație dezvoltarea tuturor ramurilor economiei cu particularitățile lor.

Metodologia științifică a caracterizării economiei românești de la începutul sec. XX, a stadiului ei de dezvoltare, trebuie să aibă în vedere că nu este suficient să se pornească în analizănumai de la trăsăturile imperialismului enunțate de Lenin, ci trebuie analizat un ansamblu de probleme care privesc situația economică, politică și socială a țării din acea perioadă. Chiar în analiza trăsăturilor imperialismului, dacă constatăm existența uneia dintre ele, nu putem trage concluzii generale. Acest lucru este valabil pentru toate țările nu numai pentru România.

Experiența istorică a dovedit că atribuirea caracterului imperialist a fost privilegiul unui grup restrîns de țări dezvoltate. Fără îndoială că țări cu un nivel de dezvoltare mai redus pot să prezinte unele dintre trăsăturile imperialismului fără a fi state imperialiste. Spania și Portugalia, de exemplu, au avut imperii coloniale, dar existența lor se explică istoricește. Și le-au format pe alte baze, cînd au fost puteri economice remarcabile. Imperialismul crează un întreg sistem de dependențe. Inclusiv Spania și Portugalia au fost dependente față de marile puteri imperialiste și în primul rînd față de Anglia. Interesele imperialismului britanic au determinat conservarea imperiilor coloniale respective.

În metodologia științifică de cercetare a imperialismului, gradul de concentrare și centralizare a producției și capitalului, formarea monopolurilor și rolul lor în viața economică ocu-

pă un loc important. Dar faptul că la începutul sec. XX se crează anumite monopoluri, în ramura petrolului, cimentului, hîrtiei ș.a. nu ne dă dreptul să tragem concluzia că România era un stat imperialist. Monopolurile nu aveau un rol predominant. În 1915, ponderea producției industriale a monopolurilor era de numai 18% în totalul producției industriei mari prelucrătoare. La aceasta trebuie adăugat faptul că erau înglobate în industria mare întreprinderi cu peste 20 de lucrători și peste 5 cai putere, deci întreprinderi relativ mici.

Analiza economiei românești ne arată de asemenea, că odată cu apariția primelor bănci cu capital autohton, după 1900, capitalul român participă tot mai intens în industrie. Referindu-se la aceasta Lucrețiu Pătrășcanu remarca „...apariția capitalului financiar este un fenomen timpuriu în economia țării. Totuși numai în ultimul sfert de veac — adică după 1918 — capitalul financiar își întinde și în România sfera lui de influență și devine unul din factorii determinanți în dezvoltarea economiei noastre" [4].

Deci, primele două trăsături ale imperialismului s-au manifestat în România, în perioada analizată doar în forme incipiente.

Metodologia științifică de analiză a imperialismului trebuie să ia în considerare și participarea țării respective la exportul și importul de capital. Aceasta este o chestiune foarte complexă și complexitatea ei crește în condițiile actuale. Aceeași țară poate fi și exportatoare și importatoare de capital. Sînt țări capitaliste dezvoltate care importă masiv capital. În prezent, de exemplu, toate țările dezvoltate din Europa Occidentală, cu excepția Angliei, importă mai mult capital decît exportă și sînt totuși țări imperialiste. În același timp, o țară poate exporta capital fără a fi imperialistă. Este exemplul unor țări în curs de dezvoltare din America Latină care, din cauza lipsei de securitate a capitalurilor, a instabilității regimurilor politice, își plasează capitalurile în formare chiar în țări capitaliste dezvoltate.

România nu a exportat capital. Economia românească se caracteriza prin import de capital. Marile întrepinderi din țară, datorită lipsei de capital și slăbiciunii burgheziei autohtone, au aparținut capitalului străin. Înseși căile ferate au fost construite cu capital străin. Este știut că, în ansamblul industriei mari prelucrătoare, în preajma primului război mondial, peste 4/5 era capital străin, iar în întreprinderile bancare aproape 3/5. În ramurile de bază ale economiei ponderea acestuia se ridica la peste 90%.

Metodologia științifică de analiză a imperialismului trebuie să cuprindă studiul pieții interne, modul de acoperire a cererii solvabile cu produsele respective. În privința agriculturii, nevoia de produse era acoperită din producția internă. România era exportatoare de produse agricole. În ceea ce privește produsele industriale, pentru epoca respectivă, cea mai mare parte a obiectelor de consum proveneau din import. Pe ansamblu , ponderea importului în satisfacerea cererii de produse industriale se ridica la cca. 50%.

Faptul că România era o piață avantajoasă pentru plasarea capitatului străin și pentru desfacerea produselor străine ne arată că țara noastră era atrasă în sfera imperialismului dar nu ca subiect, ci ca obiect.

Arătam mai sus că în studierea imperialismului trebuie avut în vedere și politica externă a țării respective. Pentru România, inexistența unui export de capital românesc și slaba dezvoltare economică au făcut ca ea să nu participe la împărțirea lumii în sfere de influență. Dimpotrivă, ea a constituit obiect al acestei împărțiri. Trusturile imperialiste s-au luptat între ele pentru acapararea României ca sferă de influență, avînd în vedere resursele ei naturale și poziția ei geografică — existența Dunării.

Dominația capitalului străin în România și a raporturilor dintre România și țările imperialiste au determinat o anumită dependență a țării noastre față de puterile imperialiste. Este suficient să ne referim numai la Statutul Dunării care a însemnat o imixtiune gravă în treburile interne ale României.

În ceea ce privește structura socială din perioada analizată, subliniez un singur lucru: existența unei burghezii autohtone relativ slabe, lucru ce s-a manifestat în coaliția ei cu moșierimea. Participarea mai tîrziu, în perioada interbelică, a burgheziei autohtone la unele monopoluri internaționale, este tot un semn a slăbiciunii ei. De exemplu, participarea la cartelul internațional al oțelului a însemnat o încercare extremă a burgheziei din România de a-și păstra piața internă, de a o apăra împotriva concurenței străine.

În concluzie, se naște întrebarea dacă evoluția economiei românești de la cucerirea independenței de stat, în 1877, și pînă la primul război mondial a fost atît de rapidă, încît România să devină o forță economică așa de puternică în contextul european și să poa-

tă promova o politică imperialistă, cînd condițiile interne — structura economică și socială — nu-i permiteau acest lucru. Răspunsul este categoric nu, cu tot ritmul mai rapid sau mai lent de dezvoltare. Tendințe imperialiste la un stat ca România, cu structura lui economică și socială, cu nivelul scăzut al economiei nu puteau exista. Le lipsea baza reală. Dezvoltarea istorică a demonstrat că efecte fără cauze nu există. Politica României din acea epocă nu poate fi confundată cu cea a altor state capitaliste care străbăteau stadiul imperialist de dezvoltare. România nu-și însușise teritorii străine și nu manifesta astfel de tendințe. Din contra, teritorii locuite de poporul român se aflau sub stăpînirea unor puteri imperialiste.

Ceea ce a frămîntat conștiința poporului român timp de un mileniu a fost realizarea unității naționale, iar lupta poporului român pentru înfăptuirea ei a fost o luptă justă, de eliberare națională, ce nu are nimic comun cu promovarea unei politici imperialiste de anexiune. Lenin sublinia în ianuarie 1917 că „... foarte mulți români și sîrbi (în raport cu numărul total al românilor și sîrbilor) locuiesc în afara granițelor statului lor" că, în general, „construcția de stat" în direcția burghezo-națională nu s-a terminat în Balcani ...." [1].

Însiși socialiștii români au arătat în timpul primului război mondial, într-o broșură scrisă în Rusia Sovietică, că țelul lor este realizarea unității naționale, după care urmează democratizarea și trecerea la socialism a țării noastre. Formarea statului național unitar român, prin unirea Transilvaniei cu România a însemnat transpunerea în fapt a unei necesități legice a dezvoltării societății românești.

Pe baza celor cîteva idei subliniate se poate desprinde concluzia că problema determinării stadiului de dezvoltare social-economică trebuie pusă în mod diferit pentru fiecare țară în parte, că aceasta este o problemă complexă care trebuie privită sub toate aspectele și particularitățile ei.

Concretizat la situația României se poate sublinia încă odată că România de la începutul sec. XX nu se găsea în stadiul monopolist al capitalismului. „Analiza datelor economico-sociale demonstrează netemeinicia afirmațiilor unor istorici și economiști potrivit cărora România intrase în aceea perioadă — (sfîrșitul sec. XIX și începutul sec. XX. n.n.) — în stadiul capitalismului monopolist, devenind un stat imperialist" [2].

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de economie politică

BIBLIOGRAFIE

1. Lenin V.I., *Opere complete.* Vol. **30,** ed. 2, Ed. polit., Buc., 1964, p. 355.
2. Ceaușescu N., *Partidul Comunist Român continuator al luptei revoluționare și democratice a poporului român, al tradițiilor mișcării muncitorești și socialiste din România.* Ed. polit., Buc., 1966.
3. *** *Congresul al X-lea al P.C.R.* Ed. polit., Buc., 1969, p. 58.
4. Pătrășcanu L., *Problemele de bază ale României.* Ed. 3, Ed. de stat, Buc., p. 54.
5. *** *Anuarul statistic al României, 1915—1916.* Buc., 1919.
6. *** *Anuarul statistic al României, 1922.* Buc., 1923.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS RELATIVES AU STADE DE DÉVELOPPEMENT SOCIAL-ÉCONOMIQUE DE LA ROUMANIE À LA VEILLE DE LA CONSTITUTION DE L'ÉTAT NATIONAL UNITAIRE ROUMAIN

(Résumé)

L'ouvrage présente quelques considérations théoriques et méthodologiques concernant la détermination du stade de développement d'un pays dans les conditions du capitalisme. En particularisant les idées théoriques aux conditions concrètes de la Roumanie à la veille de la première guerre mondiale on conclut que la Roumanie n'etait pas un état impérialiste, mais un état capitaliste dans le stade prémonopoliste. La formation de l'état national unitaire roumain n'a pas été le résultat d'une politique impérialiste d'annexions territoriales, mais la réalisation d'une nécessité historique objective du développement de la société roumaine, de la réalisation des aspirations séculaires du peuple roumain.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA VII
ȘTIINȚE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 330.1

CU PRIVIRE LA CONCEPTUL „CONSUMUL POPULAȚIEI"

DE
ILIE NIȚĂ

Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 28—30 septembrie 1967

1. În literatura de specialitate se insistă mult în ultima perioadă, asupra optimului proceselor economice, ca o cerință a dezvoltării în condițiile creșterii gradului de complexitate a economiei naționale. Discuțiile caută, firesc, criteriile și soluțiile optime.

Soluțiile de perfecționare sînt căutate mai ales pentru domeniile producției,schimbului și repartiției. Fără a nega legitimitatea acestei poziții, observăm însă că, o dată cu diversificarea structurii economiei contemporane, cu accentuarea interdependenței dintre ramurile acesteia, capătă o însemnătate tot mai mare problemele echilibrării fluxurilor de ramură ale producției și a elementelor utilizării finale a produsului social. Aceasta înseamnă că astăzi mai mult ca oricînd realizarea producției pînă la consumul final — consumul populației și acumularea — este o sarcină tot mai complexă. În cele ce urmează, notăm cîteva reflecții referitoare la conceptul de consum al populației.

2. Schițarea parametrilor conceptului optim al consumului populației presupune, întîi de toate, delimitarea sferei noțiunii. Ca și în cazul altor categorii și pentru consumul populației, în literatura de specialitate se disting mai multe accepțiuni. Uneori se lasă a se înțelege că această categorie se referă numai la bunurile materiale, excluzîndu-se serviciile. Alteori, consumul populației se limitează la cel realizat pe seama veniturilor proprii, prezentarea celui obținut pe baza fondului social rezumîndu-se de regulă la unele generalități, incluse de obicei la alte componente ale modului de trai [2], [3].

În legătură cu primul aspect, sîntem de părere că specificul activității prestatoare de servicii nu poate constitui o obiecție de fond, dacă nu atribuim categoriei de valoare de întrebuințare un caracter exclusiv material. Imaterialitatea serviciilor nu anulează caracterul lor de produse ale unei activități umane utile pentru non-producătorii lor și destinate a satisface, pe calea schimbului, necesități ale membrilor societății, atît de ordin material cît și spiritual. Dacă specificitatea sferei bunurilor materiale constă în faptul că valoarea socială de întrebuințare a uneia sau alteia din formele de muncă apare numai prin valoarea de întrebuințare a produselor—obiect, valoarea de întrebuințare a formelor concrete de muncă ale sferei a doua se manifestă în mod nemijlocit în procesul acordării serviciilor, iar efectul întrebuințării ei se vădește ca și în producția de bunuri materiale, în satisfacerea unor necesități determinate, reprezentînd împreună cu bunurile materiale generatorul forțelor multilaterale care acționează asupra întregului proces al activității vitale. De reținut și faptul că granițele dintre aceste două sfere sînt fluide: activități ce la un moment dat sînt considerate ca făcînd parte din sfera serviciilor, de îndată ce sînt puse pe baze industriale se consideră că fac parte din sfera producției industriale.

Cît privește necesitatea luării în considerație a consumului de bunuri și servicii din fondul social, argumentarea teoretică nu ridică probleme. Reprezentînd consumul legat de satisfacerea necesităților sociale indivizibile precum și asistența socială și celelalte prestații acordate

în bani și natură, el contribuie direct și substanțial la asigurarea condițiilor de existență ale populației. Satisfacerea necesităților social-culturale exclusiv prin veniturile din muncă, în ipoteza că acestea ar fi mărite pe seama fondurilor sociale de consum, nu ar mai prezenta garanția rezolvării lor în aceeași măsură. În plus, și aceasta este deosebit de important, satisfacerea lor individuală ar costa mult mai mult societatea luată în ansamblul său, din cauză că forța de muncă și mijloacele utilizate ar fi în acest caz mult mai dispersate, ceea ce ar face să scadă eficiența folosirii lor comparativ cu aceea obținută prin satisfacerea colectivă a acestor nevoi. Sumele respective ar fi îndreptate în multe cazuri acolo unde nu sînt necesare, ajungîndu-se uneori chiar la o repartizare într-o proporție inversă cu nevoile.

Dificultățile apar însă cînd e vorba de evidențierea componentelor consumului din fondul social, deoarece practica statistică în uz nu permite acest lucru decît în parte și cu aproximație. Asupra acestei probleme urmează a-și îndrepta atenția statisticienii și specialiștii în cercetările sociologice.

Apare, deci, evident că numai într-o tratare unitară, consumul poate da o imagine completă asupra evoluției nivelului de trai al populației dintr-o anumită perioadă și oferi în același timp posibilități reale pentru a se lua din timp măsurile ce se impun în vederea dezvoltării și optimizării lui continue. Se înțelege că nivelul și structura consumului populației trebuie să reflecte atît gradul de dezvoltare a forțelor de producție, cît și natura relațiilor de producție date, stadiul civilizației la care a ajuns poporul respectiv. Fiind componenta principală a conceptului mod de trai, consumul populației se prezintă ca un fenomen social-economic cu un conținut concret istoric deosebit de complex, concretizat în dependența sa de condițiile materiale și sociale mereu schimbate, de aprecierile subiective ale oamenilor, precum și în multitudinea raporturilor ce le are cu categoriile conexe.

Natura deosebită a laturilor esențiale ale consumului populației — începînd cu cele care se referă la satisfacerea necesităților materiale, vitale și pînă la cele ce privesc acoperirea trebuințelor de ordin social-cultural și spiritual — face improprie și incompletă aprecierea acestuia, pe baza unui singur indicator, oricît de „generalizator" ar fi. Din aceste motive cerința de bază a cercetării lui multilaterale este stabilirea unui sistem complex de indicatori, atît pe ansamblul populației cît și în profil social și teritorial, cu ajutorul căruia să se poată evalua cît mai exact, multiplele aspecte ale vieții oamenilor care muncesc și trăiesc pe diferite trepte de dezvoltare socială, într-o ambianță de procese și fenomene social-economice, de tendințe și manifestări.

Desigur, preocupările pentru elucidarea conținutului acestei categorii trebuie extinse întrucît în epoca contemporană conceptul de consum al populației — sub influența amplei revoluții științifice-tehnice — se îmbogățește deosebit de rapid.

3. Sistemul economic socialist, dispunînd de capacitatea de a coordona interesele individuale și de grup cu interesele societății în ansamblu, și de a asigura prioritatea sarcinilor de interes general și de perspectivă față de cele particulare și curente, pune în noi termeni și problema locului consumului în mecanismul de ansamblu al reproducției. Creșterea funcției consumului în cadrul acestui mecanism se evidențiază într-un sistem de corelații de care depinde tot mai mult înfăptuirea echilibrului economic general.

Este de mult cunoscut, și admis ca o axiomă, faptul că necesitățile economice obiective de consum ale oamenilor se formează și evoluează în dependență cauzală de dezvoltarea producției materiale. Dar la fel de evident este și faptul că producția, în actualele condiții poate mai mult ca oricînd, trebuie să corespundă unor necesități reale ale societății, necesități care se găsesc într-o permanentă expansiune și diversificare, altfel producția realizată ar deveni inutilă. „Fără producție — arată K. Marx — nu există consum, dar nici fără consum nu există producție, căci în acest caz producția ar fi lipsită de scop" [1]. Este vorba așadar de un raport de determinare reciprocă între producție și consum, chiar dacă producția constituie elementul fundamental.

Pe de altă parte, creșterea veniturilor populației ca rezultat al cantității și calității muncii depuse, nu poate avea ca efect cointeresarea materială maximă, decît dacă veniturile respective își găsesc, pe piață, drept corespondent, un volum și o structură corespunzătoare de bunuri și servicii.

Drept urmare, stabilirea științifică a dimensiunilor structurii producției se poate face numai pe baza cunoașterii temeinice a necesităților și resurselor societății în concordanță cu acestea, iar modul în care sînt satisfăcute nevoile sociale urmează să constituie unul dintre criteriile obiective de apreciere atît a eficienței producției cît și a repartiției și schimbului.

Numai astfel, consumatorul — individ sau colectiv — poate apare ca beneficiar al oricărei activități sociale. Aceasta înseamnă că în fiecare compartiment trebuie să se aibă permanent în vedere impulsul fundamental al acțiunii economice a oamenilor — nevoia de consum a comunității sociale — care face din producția materială baza existenței societății umane. Cunoașterea multilaterală a modificărilor intervenite în evoluția consumului populației, a tendințelor de dezvoltare, se înscrie astfel ca o cerință de bază în stabilirea justă a planurilor economice anuale și de perspectivă, în ceea ce privește nivelul și structura producției materiale, a prestărilor de servicii, a circulației mărfurilor.

Participarea crescîndă a relațiilor de consum la modernizarea mecanismului economiei noastre se reflectă și în noile direcții pe care le impune evoluția legăturilor între consumator și producător. În condițiile unei economii dinamice, aceste legături trebuie să fie cît mai directe. Justificarea acestei direcții de perfecționare rezultă din faptul că în condițiile expansiunii producției și cererii, elaborarea și executarea planurilor de producție și desfacere reprezintă un lanț de decizii, lanț însă care trebuie să devină simplu și suplu. Esențial este ca în raporturile dintre cele două părți să se simtă prezența consumatorului cu toată multitudinea preferințelor sale, pe care comerțul să le cunoască și producția să fie în măsură să le satisfacă fără frîne.

4. Dezvoltîndu-și funcțiile asupra celorlalte momente ale producției, consumul vizează, în ultimă instanță, optimizarea nivelului de trai al populației ca scop final al întregii activități depuse de societate. De aceea, departe de a fi o chestiune de modă în cercetarea economică, activitatea de optimizare a consumului populației apare ca o necesitate pe care societatea socialistă o ridică în fața științei, la fel ca pe oricare alta din problemele edificării armonioase a întregii economii.

Pentru orînduirea noastră, această activitate are mobiluri sociale care țin de natura sistemului, de rațiunea internă a existenței sale; îmbunătățirea condițiilor de viață ale poporului, creșterea gradului de civilizație și bună stare a națiunii noastre reprezintă după cum se știe obiectivul central al construcției socialismului. Dacă la acest mobil care ține de natura sistemului, de rațiunea internă a existenței sale, adăugăm faptul demonstrat de experiența țărilor avansate din punct de vedere economic, și anume că, complexitatea elementelor ce privesc consumul populației sînt determinate în ultimă instanță de stadiul dezvoltării societății, sensibilizarea crescîndă a economiei românești la problemele consumului, în etapa pe care o parcurgem, apare pe deplin justificată.

Optimizarea consumului populației se înfățișează ca un proces dinamic, cu multiple dimensiuni cantitative și calitative, care trece prin mai multe etape și se realizează treptat pe măsura creșterii potențialului economic și perfecționării întregului mecanism social.

Activitatea de modelare necesită cunoașterea temeinică a numărului și structurii consumatorilor potențiali (grupați pe tipuri de gospodării, grupe de venituri, de vîrstă), a schimbărilor ce se întrevăd în evoluția structurii sociale și profesionale a populației, precum și nivelul, tendințele evoluției ofertei de mărfuri și servicii. Singura bază reală a elaborării modelului de consum se impune ca fiind necesitățile văzute prin prisma socială generală și în dinamica dezvoltării lor, lucru ce se poate realiza numai studiind multilateral cererea de consum a populației, prin întregul sistem de forme și metode cunoscute pe plan mondial. Apare astfel necesitatea intensificării cercetării cererii populației, nu numai de către organele comerțului ci și direct de către producătorii de bunuri și servicii ceea ce ar corespunde stabilirii unor relații directe între producător și consumator — necesitate stringentă a dinamismului contemporan. Producția nu poate și nu trebuie să se limiteze numai la primirea și examinarea comenzilor prevăzute de comerț, ci este datoare să facă cercetări proprii pentru a ști ce și cît să producă și a asigura o programare operativă și eficientă a activității.

Rezultă deci că optimizarea consumului populației trebuie concepută ca o activitate complexă care permite alegerea și îmbinarea creșterii consumului cu posibilitățile producției și ridicarea eficienței ei, obținîndu-se în felul acesta proporțiile cele mai indicate în toate domeniile dezvoltării continue a economiei naționale și ale ridicării nivelului de trai al populației. Acest echilibru dintre producție și consum, prestabilit în plan, nu poate și nici nu trebuie admis ca ceva static, imuabil, consumul populației fiind un act extrem de mobil. De asemenea, această activitate nu poate fi înțeleasă ca o tendință de raționare sau limitare a necesităților, gusturilor și orientărilor personale ale cetățenilor în materie de consum. Dimpotrivă, ea trebuie să exprime legitățile consumului de masă în cadrul cărora pot încăpea diferențierile individuale ale consumatorului care hotărește în mod liber, limitele cererii sale solvabile.

Dacă se dispune de date statistice suficiente și comparabile pe un șir de ani și se stăpînesc legăturile cauzale între factorii luați în considerare, cu ajutorul unor instrumente de lucru — în esență teoria corelației — se pot elabora prognoze suficient de fundamentate privind evoluția optimă a consumului populației.

În aplicarea metodei corelației o importanță deosebită prezintă stabilirea funcției de corelare. În ce ne privește, susținem funcția exponențială de tipul:

$$y = ax^b, \tag{1}$$

unde y reprezintă consumul, x — venitul net iar b este coeficientul de elasticitate.

Argumentele în sprijinul acestei alegeri se referă la caracterul satisfăcător al ajustării la toate produsele și ușurința estimării parametrilor. Menționînd că în literatura de specialitate, în legătură cu alegerea atît a variabilelor factoriale cît și a formei funcției de corelare se exprimă puncte de vedere diferite [4], [5] apreciem că fundamentarea acestora nu se poate face decît pe baza teoriei economice.

Dacă se are în vedere o schimbare structurală a condițiilor fucției, ca urmare a unor decizii prin care se influențează într-un sens sau altul condițiile trecutului sau se dorește elaborarea unor modele dinamice și pentru poziții complexe, prin includerea și a altor termeni modelul poate avea următoarea formă:

$$y = a_0 x_1^{a_1} x_2^{a_2} \dots x_n^{a_n} b^t, \tag{2}$$

în care y este nevoia, respectiv consumul; a_0 — parametru absolut; $x_1, x_2, \dots, x_n$ — factori care determină nevoile; $a_1, a_2, \dots a_n$ — elasticități parțiale; b — rata de creștere medie care intră independent de factorii atrași în perioada de cercetare; t — indicele anului respectiv, începînd cu zero.

Experiența arată însă că un model care să oglindească dezvoltarea concretă, în timp, a consumului întregii populații și pentru toate categoriile de bunuri și servicii nu poate fi elaborat după o singură schemă. Această constatare obligă la continuarea cercetărilor prin descompunerea consumului total în elementele sale componente, astfel incît funcția consumului total să se realizeze prin însumarea diferitelor funcții parțiale.

Maximizarea consumului populației este indisolubil legată de realizarea unei rate înalte a acumulării și a unei flexibilități a producției, care să permită respectarea unor proporții juste în ceea ce privește satisfacerea diferitelor necesități. Totodată este necesar ca problema optimului să fie pusă în contextul etapei date a economiei naționale, cînd unele sarcini concrete pot avea o însemnătate politică-economică atit de mare, încît ele — și nu criteriul general — trebuie să constituie elementul primordial al optimului.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de economie politică

BIBLIOGRAFIE

1. Marx K., Engels Fr., *Opere.* Vol. **13**, Ed. polit., Buc., 1962, p. 665.
2. * * * *Dezvoltarea economică a României, 1944—1964.* Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1964, pp. 628—668.
3. Țaigăr S., *Veniturile populației și nivelul de trai în R.S.România.* Ed. polit., Buc., 1964, pp. 214—250.
4. Demetrescu M. C., *Elasticitatea cererii populației.* Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1967, pp. 133—146.
5. Lohre E., Schmutzler O., Wirtschaftswissenschaft, 1966, *4.*

CONSIDÉRATIONS SUR LE CONCEPT DE CONSOMMATION

(Résumé)

Cette Note qui fait partie d'un étude plus ample sur l'optimum de la consommation dans le système de l'économie socialiste, présente des considérations regardant le contenu et la sphère de la notion de consommation, la place occupée par la consommation dans le mécanisme de la réproduction, le critérium optimal de la consommation et la structure du modèle mathématique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 331.024; 330.148

IMPLICAŢII ALE REVOLUŢIEI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE CONTEMPORANE ASUPRA CALIFICĂRII FORŢEI DE MUNCĂ ÎN CAPITALISM

DE

I. ADUMITRĂCESEI, MARIA PONTA şi N. NICULESCU

Extras din comunicarea prezentată în sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28 — 30 septembrie 1967

1. Introducere

Printre implicaţiile revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane un rol însemnat revine schimbărilor produse în structura profesională a forţei de muncă. Aceste schimbări ridică o serie de probleme cu privire la dezvoltarea învăţămîntului de toate gradele. În această lucrare, ne propunem să analizăm consecinţele revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane asupra calificării forţei de muncă în condiţiile capitalismului (mai ales în ţările dezvoltate).

2. Modificări determinate de revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană în structura profesională a forţei de muncă din principalele ţări capitaliste

Revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană reprezintă un proces complex şi amplu de dezvoltare a forţelor de producţie ale societăţii. Pe de o parte, acest proces constă în revoluţionarea tehnicii producţiei, prin introducerea automatizării şi a noilor procese tehnologice, prin folosirea unor noi forme de energie şi a unor noi materii prime şi materiale. Pe de altă parte, această revoluţie constă în creşterea considerabilă a rolului ştiinţei în transformarea naturii şi societăţii, ceea ce face ca ea să devină tot mai mult o forţă nemijlocită de producţie. Ca urmare, dezvoltarea forţelor de producţie în perioada actuală se caracterizează prin contopirea în măsură crescîndă a ştiinţei, tehnicii şi producţiei.

Progresul tehnico-ştiinţific actual, îndeosebi automatizarea, exercită o influenţă tot mai puternică asupra calificării profesionale a tuturor lucrătorilor. La rîndul său, nivelul de calificare al forţei de muncă influenţează într-o mare măsură ritmul şi proporţiile progresului tehnico-ştiinţific.

Calificarea forţei de muncă este o categorie dinamică. În cursul orînduirii capitaliste, conţinutul calificării muncitorilor s-a schimbat în funcţie de dezvoltarea mijloacelor de muncă. În stadiile cooperaţiei simple şi manufacturii, calificarea cuprindea, în cea mai mare măsură, deprinderile şi iscusinţa lucrătorului de a folosi uneltele de producţie şi a prelucra obiectul muncii. O dată cu trecerea la maşinism, are loc o modificare însemnată a conţinutului calificării. Creşte volumul de cunoştinţe pe care trebuie să le posede lucrătorul în vederea

folosirii motoarelor și mașinilor în procesul de producție. În acest sens M a r x scria: „Sub formă de mașină, mijlocul de muncă dobîndește un mod de existență material care presupune înlocuirea forței omenești prin forțele naturii și a rutinii bazate pe experiență prin aplicarea conștientă a științei" [1, p. 400]. Revoluția tehnico-științifică contemporană determină o nouă schimbare calitativă în calificarea forței de muncă. Introducerea automatizării, a mașinilor electronice de calcul, a tehnologiei moderne schimbă în mod radical funcțiile îndeplinite de om în procesul de producție. În condițiile mașinismului, muncitorul conduce în mod direct operațiunile efectuate cu ajutorul mașinii-unelte asupra obiectului muncii. Prin automatizarea proceselor de producție, această funcție este transmisă asupra unor mecanisme automate. Rolul lucrătorului este de a regla instalațiile automate, de a le supraveghea funcționarea, de a asigura întreținerea și repararea lor. Pentru a îndeplini aceste funcții, lucrătorul trebuie să aibă un larg orizont tehnico-științific, să cunoască pe lîngă procesul tehnologic din ramura respectivă și automatica, electrotehnica, electronica, mecanica etc.

Deci, revoluția tehnico-științifică contemporană determină o creștere considerabilă a ponderii cunoștințelor tehnico-științifice în conținutul calificării lucrătorului. Aceasta nu înseamnă că poate fi neglijată însemnătatea deprinderilor și a iscusinței pe care trebuie să le aibă lucrătorul. Dimpotrivă, tehnica modernă impune o îmbinare armonioasă a iscusinței cu o cultură tehnico-științifică bogată. În felul acesta, revoluția tehnico-științifică contemporană crează necesitatea lichidării deosebirilor esențiale dintre munca fizică și cea intelectuală.

În literatura economică marxistă din diferite țări, este exprimată și părerea că automatizarea producției în condițiile capitalismului ar duce, în general, la reducerea calificării forței de muncă. Prin aceasta, se încearcă a se absolutiza tendința de descalificare a muncitorilor, manifestată în perioada trecerii la mașinism, se încearcă a se caracteriza perioada automatizării producției prin aceeași tendință. Deși progresul tehnico-științific contemporan reduce și simplifică considerabil eforturile fizice ale lucrătorilor, el determină totodată eforturii intelectuale sporite. Asemenea eforturi pot fi făcute în mod eficient numai pe baza ridicării calificării.

Procesul tehnico-științific contemporan modifică tot mai mult structura profesională a forței de muncă din țările capitaliste, mai ales din cele dezvoltate. Aceste modificări se oglindesc, în primul rînd, în creșterea ponderii tehnicienilor și funcționarilor (cu studii medii și superioare) și scăderea ponderii agricultorilor (în majorita'e cu studii elementare), în totalul populației active.

După gruparea făcută de economistul englez A. M. F a r r a g [10, pp. 17—36], se pot desprinde tendințele din tabelul 1.

Tabelul 1

Țara	Funcționari, tehnicieni			Muncitori			Agricultori			Personal de serviciu		
	1901	1951	1961	1901	1951	1961	1901	1951	1961	1901	1951	1961
S.U.A.	17,6	36,6	42,2	35,8	41,1	39,7	37,6	11,8	6,3	9,0	10,5	11,8
Canada	15,2	32,8	38,3	33,8	39,4	37,0	42,8	19,1	12,1	8,2	8,7	12,6
Regatul Unit	15,1	29,7	...	63,7	54,4	...	8,5	5,5	...	12,7	10,4	...
Australia	20,7	28,0	...	41,6	48,3	...	25,5	17,1	...	12,2	6,6	...

Dacă în anul 1900, în S.U.A. și Canada, la 100 de muncitori reveneau 40 ... 45 funcționari și tehnicieni, în anul 1960 numărul acestora s-a ridicat la 105 (depășind deci numărul muncitorilor). În rîndurile muncitorilor, progresul tehnic actual atrage după sine creșterea ponderii muncitorilor calificați, mai ales a celor cu înaltă calificare, și scăderea ponderii muncitorilor necalificați.

În cadrul tendinței generale de ridicare a calificării forței de muncă, în țările capitaliste continuă să se manifeste puternice discriminări în funcție de sex și rasă. Astfel, în Franța, potrivit anchetei Ministerului Muncii, în anul 1963, din totalul femeilor ocupate în industrie, numai 18% îndeplineau munci calificate, iar munci de înaltă calificare doar 1,6%. În S.U.A., în anul 1960, din totalul muncitorilor negri, numai 5,9% erau calificați. Dacă în totalul popula-

ției active a acestei țări, corelația dintre albi și negri este de 9 la 1, în cadrul personalului calificat ea este de 28 la 1.

Revoluția tehnico-științifică contemporană determină o creștere rapidă a numărului de tehnicieni, ingineri și cercetători științifici. În cadrul acestei evoluții, se remarcă o creștere mai rapidă a numărului specialiștilor din sectoarele de concepție față de cei din sectoarele tehnologice. Creșterea mai rapidă a numărului de tehnicieni, ingineri și funcționari a dus la sporirea ponderii lor în totalul forței de muncă. În industria unor țări capitaliste dezvoltate, această pondere a evoluat după cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

Anii	S.U.A.	Anglia	Germania	Franța
1901—1910	12,0	8,6	7,6	10,4
1931—1940	17,7	15,0	14,0	14,6
1957—1963	28,0	22,0	23,0 (RFG)	...

În ramurile în care progresul tehnic este mai intens, ponderea specialiștilor în totalul forței de muncă este mai mare. În Franța, la sfîrșitul deceniului al VI-lea, ponderea inginerilor și tehnicienilor era: în industria carboniferă — 3,6%, în industria petrolieră — 10%, în centralele electrice — 18%, iar în industria nucleară — 45 ... 65%. Dacă în ansamblul industriei S.U.A., în anul 1953, revenea un inginer la 60 muncitori, în industria petrolieră raportul este de 1 la 15, iar în industria chimică de 1 la 12.

Modificările survenite în structura profesională și în calificarea forței de muncă din țările capitaliste se accentuează pe măsura desfășurării revoluției tehnico-științifice contemporane, ceea ce impune burgheziei să se preocupe de dezvoltarea învățămîntului.

3. Revoluția tehnică-științifică contemporană și condițiile dezvoltării învățămîntului în capitalism

Dezvoltarea învățămîntului în condițiile capitalismului a avut loc în strînsă legătură cu necesitățile de forță de muncă calificată ale marii industrii mecanizate. Extinderea mașinismului în principalele țări capitaliste a impus generalizarea învățămîntului elementar, apariția și dezvoltarea învățămîntului profesional, a învățămîntului tehnic (mediu și superior).

După ce burghezia industrială a cucerit puterea politică, a orientat dezvoltarea învățămîntului în concordanță cu interesele sale de clasă, de a obține cît mai multă plusvaloare și de a-și menține dominația asupra celorlalți membrii ai societății. În acest scop, burghezia a limitat posibilitățile de învățătură pentru masele populare. Aproape în întreaga Europă, a fost împiedicat accesul muncitorilor în învățămîntul superior. Ca urmare, în cursul secolului al XIX-lea, clasa muncitoare a desfășurat o luptă susținută pentru dreptul la învățătură. Alături de progresul tehnic, această luptă a obligat burghezia din principalele țări capitaliste ca, în primele decenii ale secolului XX, să introducă învățămîntul elementar general și să acorde unele posibilități limitate pentru muncitori de a urma învățămîntul mediu și superior.

În perioada actuală, apariția unor domenii noi ale științei și tehnicii, a unor ramuri și subramuri noi ale industriei, a amplificat considerabil necesitatea dezvoltării învățămîntului de toate gradele, în vederea asigurării de noi cadre calificate și a recalificării unei părți din cadrele existente. În fața acestei necesități obiective a dezvoltării elementului uman al forțelor de producție, în rîndurile burgheziei se manifestă atitudini contradictorii: o parte a ei se pronunță pentru dezvoltarea învățămîntului public, în timp ce o altă parte se opune înfăptuirii acestui proces. În aceste condiții, clasa muncitoare din țările capitaliste, sub conducerea partidelor marxist-leniniste, își intensifică lupta pentru accesul liber al oamenilor muncii în învățămîntul de toate gradele.

Cerințele progresului tehnico-științific contemporan, presiunea luptei maselor muncitoare și a opiniei publice progresiste, determină ca, în țările capitaliste dezvoltate, să se înfăptuiască o serie de măsuri în vederea extinderii și îmbunătățirii învățământului. În perioada postbelică, se remarcă o creștere simțitoare a cheltuielilor bugetare destinate învățământului. În unele țări capitaliste dezvoltate aceste cheltuieli au înregistrat evoluția consemnată în tabelul 3 [4].

Tabelul 3

Țara	Unități monetare	Anul școlar	Suma	Anul școlar	Suma	Intervalul între cei doi ani școlari	Dinamica
S.U.A. (inclusiv cercetarea științifică)	milioane dolari	1946—1947	66	1963—1964	1348	17	20,4 ori
Anglia (inclusiv radio-televiziunea)	milioane lire sterline	1947—1948	182,1	1957—1958	480,7	10	2,6 ori
Italia	miliarde lire	1947—1948	91,1	1962—1963	862,8	15	9,4 ori

În perioada actuală, țările care au scuturat jugul colonial fac mari eforturi pentru dezvoltarea învățământului. În acest scop, statele africane alocă 20...30% din cheltuielile lor bugetare. Eforturi asemănătoare depun popoarele din Asia și America Latină. Totuși, chiar în țările capitaliste dezvoltate, mijloacele alocate pentru învățământ sînt insuficiente, în timp ce pentru scopuri militare sînt destinate sume incomparabil mai mari. Astfel, din bugetul Franței pe anul 1964, creditele plătite pentru educația națională au fost de 3,7 ori mai mici decît cele alocate numai pentru echipament militar.

Deși după al doilea război mondial, în principalele țări capitaliste învățământul a cunoscut o anumită dezvoltare, necesitățile de muncitori calificați și de cadre tehnice medii și superioare nu sînt satisfăcute nici pe departe. Astfel, în S.U.A., necesarul de cadre pentru cercetarea științifică crește cu 10% anual, iar numărul celor care urmează studii tehnice crește cu numai 6% pe an. În Franța, în anul 1962, existau 40 000 de cercetători și mai erau necesari încă 13 300, iar numărul tehnicienilor era de 50 000, în timp ce necesarul se ridica la 75 000. Discrepanța dintre numărul de cadre existente și cel necesar este cu mult mai accentuată în țările slab dezvoltate. După aprecierea Conferinței de la Tananarive, în 1964, în Africa existau 10 000 de oameni de știință și specialiști, în timp ce necesarul era de 49 000. Limitele puse de societatea capitalistă în pregătirea cadrelor necesare reflectă contradicția puternică dintre dezvoltarea forțelor de producție și relațiile de producție învechite.

Spre deosebire de trecut, cînd economia politică burgheză trecea complet sub tăcere rolul forței de muncă în dezvoltarea economiei capitaliste, în perioada actuală unii adepți ai teoriei creșterii economice acordă o mare însemnătate progresului tehnic și calificării forței de muncă. Această recunoaștere deschisă a rolului forței de muncă și a calificării ei în cadrul reproducției capitaliste, pune în evidență însemnătatea deosebită a ridicării calificării lucrătorilor în concordanță cu cerințele progresului tehnico-științific contemporan.

4. Dezvoltarea învățământului de cultură generală și lupta pentru lichidarea analfabetismului

Introducerea și folosirea pe scară tot mai largă a noilor cuceriri ale științei și tehnicii presupun un nivel tot mai ridicat de instruire și cultură a întregii populații. În această privință, rolul principal revine învățământului de cultură generală. În cadrul acestuia, în țările capita-

liste dezvoltate se distinge învățămîntul preșcolar, învățămîntul primar și învățămîntul secundar.

Învățămîntul preșcolar înlesnește însușirea unor cunoștințe și formarea unor deprinderi ce sînt folosite ulterior în cadrul școlii primare. În ultimii ani, se înregistrează o creștere a numărului de copii cuprinși în învățămîntul preșcolar, însă cu mari diferențe de la o țară la alta. De asemenea, se observă că dezvoltarea învățămîntului preșcolar depinde și de vîrsta la care începe învățămîntul primar. Astfel, numărul de copii din învățămîntul preșcolar la 10 000 locuitori era, în anul 1961 de 118 în Austria, 443 în Belgia, 243 în Italia, 125 în S.U.A. — țări în care învățămîntul primar începe la 7 ani — și de 48 în Grecia, 85 în Japonia și 6 în Regatul Unit — țări în care învățămîntul primar începe mai devreme.

În majoritatea țărilor lumii capitaliste, învățămîntul primar începe la 6...7 ani, iar durata lui este diferită de la țară la țară. Astfel, numai în Europa, durata învățămîntului primar obligatoriu variază de la 6 ani în Grecia, la 8 ani în Belgia, 9 ani în Austria, Franța, R.F.G., Italia, 10 ani în Anglia.

În timp ce în țările capitaliste dezvoltate învățămîntul primar s-a generalizat, iar durata lui a crescut, în țările slab dezvoltate ale lumii capitaliste, o mare parte a populației a fost lipsită de posibilitatea de a învăța carte. În jurul anului 1950 în lume erau cca 690...720 milioane analfabeți, în vîrstă de peste 15 ani, ceea ce reprezenta 43...45% din populația de această vîrstă. Pe continente, ponderea analfabeților se prezenta astfel: Africa — 80...85%, America de Nord — 3...4%, America Centrală — 40...42%, America de Sud — 42...44%, Asia — 60...65%, Europa — 7...9%, Oceania — 10...11%. Se observă că analfabetismul cunoaște cele mai mari proporții în continentele slab dezvoltate din punct de vedere economic, fiind o consecință din cele mai tragice ale colonialismului.

Deși din anul 1950, ca urmare a acțiunilor întreprinse pe plan național și internațional, ponderea neștiutorilor de carte din lume în populația adultă a scăzut, totuși în țările slab dezvoltate nivelul analfabetismului este încă foarte ridicat. Între anii 1950 și 1963 procentul analfabeților existenți în lume a scăzut de la 44 la 40%, însă numărul acestora a sporit de la circa 700 mil. la circa 750 mil. persoane adulte. Aceasta se explică prin faptul că în țările slab dezvoltate, numărul populației a sporit mai repede decît numărul celor școlarizați.

Analfabetismul privează o bună parte a omenirii de posibilitatea de a-și însuși știința și tehnica și de a le folosi în vederea dezvoltării economiei și a ridicării nivelului de viață. Dacă analfabetismul este o consecință a colonialismului și a înapoierii economice, lichidarea lui reprezintă una din condițiile principale pentru înfăptuirea progresului economic și cultural în țările în curs de dezvoltare, pentru consolidarea independenței lor.

Experiența istorică ne arată că rolul principal în lichidarea analfabetismului îl are generalizarea învățămîntului primar. Ca urmare a eforturilor făcute, în perioada 1950 — 1963, numărul elevilor cuprinși în școlile africane a sporit de aproape 3 ori, iar numărul elevilor din Asia și America Latină a crescut de aproape 2 ori. Creșterea rapidă a numărului de copii școlarizați de pe aceste continente a limitat mult sursa de apariție de noi analfabeți. În același timp, o mare importanță prezintă acțiunea de alfabetizare a populației care a trecut de vîrsta școlară. Multe țări și-au elaborat și înfăptuiesc programe pentru lichidarea analfabetismului, pornind de la nevoile și posibilitățile proprii. În acest fel, India a reușit să sporească procentul știutorilor de carte de la 10%, cît era în momentul înlăturării administrației coloniale, la peste 30% la începutul deceniului al VII-lea, urmînd ca pînă în 1971 să ajungă la cca 60%. În direcția luptei pentru lichidarea analfabetismului se axează și acțiunile organizate de UNESCO. În prezent, se desfășoară campania inițiată de această organizație în 1962, în scopul lichidării neștiinței de carte, în America Latină în curs de 10 ani, iar în Asia și Africa în 20 de ani.

5. Dezvoltarea învățămîntului mediu

Învățămîntul de nivel mediu sau de gradul II include atît învățămîntul secundar, cît și învățămîntul profesional și tehnic. În general, învățămîntul mediu prezintă o mare varietate de forme și durate diferite de la o țară la alta.

Dezvoltarea învățămîntului de nivel mediu are un mare rol în pregătirea forței de muncă la nivelul științei și tehnicii contemporane. Pe de o parte, acest învățămînt asigură economia cu muncitori calificați și tehnicieni, iar pe de altă parte, crează premisele pentru pregătirea

de ingineri şi alţi specialişti. De aceea în întreaga lume capitalistă, şi în deosebi în ţările dezvoltate, are loc o creştere însemnată a numărului de elevi cuprinşi în învăţămîntul mediu. Este semnificativ în acest sens faptul că numărul elevilor din învăţămîntul de nivel mediu înregistrează o creştere mai mare decît întregul efectiv şcolar (elevi + studenţi). Pe întregul glob şi pe continente, în perioada 1950—1960, această dinamică este dată în tabelul 4 [3, pp. 93—94].

Tabelul 4

Continente	Dinamica (1950 = 100)	
	Total efectiv şcolar	Efectiv în învăţămîntul mediu
Pe întregul glob	165	186
Africa	203	271
America de Nord	141	147
America Centrală	182	244
America de Sud	179	222
Asia (fără URSS)	210	205
Europa (fără URSS)	121	168
Oceania	161	191

Eforturile făcute de unele ţări capitaliste pentru dezvoltarea învăţămîntului secundar şi a celui profesional şi tehnic se reflectă în creşterea numărului de şcoli şi a numărului de elevi la aceste forme de învăţămînt. Însă nivelul de dezvoltare a învăţămîntului mediu este diferit de la o ţară la alta, ceea ce se reflectă în mod sintetic, prin numărul de elevi ce revine la 10 000 de locuitori. În perioada postbelică, în unele ţări capitaliste, acest indicator a evoluat după cum rezultă din tabelul 5 [11, pp. 88—91].

Tabelul 5

Ţara	Învăţămîntul secundar				Învăţămîntul profesional şi tehnic			
	Anii		Elevi la 10000 locuitori		Anii		Elevi la 10 000 locuitori	
	I	II	an I	an II	I	II	an I	an II
Belgia	1948	1960	140	319	1948	1960	207	371
Franţa	1948	1961	218	409	1948	1961	27	196
R.F.G.	1951	1961	...	239	1951	1961	...	355
Grecia	1951	1960	273	328	1951	1960	33	65
Italia	1951	1961	122	357	1951	1960	123	217
Japonia	1947	1961	872	929	1947	1961	51	138
Regatul Unit	1948	1961	375	615	1959	1961	44	43,9
Turcia	1947	1961	43	139	1947	1961	31	29

Din datele prezentate rezultă deosebiri însemnate în privinţa nivelului învăţămîntului mediu atît între ţările capitaliste dezvoltate şi cele în curs de dezvoltare, cît şi între diferite ţări dezvoltate.

Este evidentă puternica rămînere în urmă a Turciei şi Greciei (mai ales în ceea ce priveşte învăţămîntul profesional şi tehnic) faţă de ţările capitaliste dezvoltate. Chiar şi în ţările capitaliste înaintate se manifestă o serioasă rămînere în urmă a învăţămîntului mediu, îndeosebi a celui de specialitate. Astfel, în Franţa, în anul 1960, numai 35% din populaţia activă avea pregătire medie. După estimarea făcută de autorităţi, această pondere ar trebui să ajungă la

45% în 1975 și la 50% în anul 2000. În Italia, din 1 000 de copii, numai 458 ajung la școala medie, ceea ce înseamnă că peste jumătate din tineri nu au posibilitatea de a se califica la nivelul cerinței științei și tehnicii actuale.

Înfăptuirea revoluției tehnico-științifice contemporane duce la desființarea unor vechi profesii și la apariția unora noi, la modificări în conținutul profesiilor care se mențin. De aici rezultă necesitatea recalificării unui număr tot mai mare de muncitori și tehnicieni. În prezent, unul din obiectivele luptei clasei muncitoare din țările capitaliste îl constituie tocmai asigurarea posibilităților pentru recalificare. Sub presiunea acestei lupte în unele țări s-au adoptat anumite măsuri. (Astfel, în S.U.A., pe baza Legii „Despre perfecționarea și recalificarea forței de muncă" din august 1962, pînă în decembrie 1963 au fost recalificați 119 mii muncitori). Aceste măsuri sînt însă cu totul insuficiente. Întreprinderile capitaliste caută să se sustragă de la sarcina de a asigura condiții pentru recalificarea forței de muncă, încercînd să treacă rezolvarea acestei probleme pe seama statului.

Din aspectele analizate mai sus rezultă că învățămîntul mediu în condițiile capitalismului cunoaște o dezvoltare inegală și contradictorie.

6. Dezvoltarea învățămîntului superior și de specializare a cadrelor

Dezvoltarea și folosirea științei și tehnicii în condițiile actuale, presupune existența unui mare număr de cadre cu studii superioare, îndeosebi cercetători științifici, ingineri, economiști. Răspunzînd acestei necesități, învățămîntul superior cunoaște o dezvoltare însemnată într-o serie de țări capitaliste.

În perioada postbelică, atît pe întregul glob, cît și în fiecare continent, numărul studenților a crescut mai repede decît întregul efectiv școlar. În anul 1960, față de 1950 = 100, această evoluție este prezentată în tabelul 6 [3, pp. 93—94].

Tabelul 6

Continentul	Nivelul în 1960 față de 1950	
	Total efectiv școlar	Total studenți
Pe întregul glob	165	184
Africa	203	354
America de Nord	141	147
America Centrală	182	227
America de Sud	179	224
Asia (fără URSS)	210	256
Europa (fără URSS)	121	161
Oceania	161	218

Se observă o creștere mai accentuată a efectivului de studenți în continentele mai puțin dezvoltate. Totuși, continuă însă să existe un mare decalaj între continentele dezvoltate și cele rămase în urmă, în privința dezvoltării învățămîntului superior. Între altele, această situație este reflectată de ponderea studenților în totalul efectivului școlar. Așa, de exemplu, în anul 1960, pe întregul glob, această pondere a fost de 2,9% și anume, în Europa (fără U.R.S.S.) —3%, în Oceania — 3,3%, în America de Nord — 7,1%, în timp ce în Africa era de 1,1%, în Asia — 1,3%, în America Centrală — 1,6% iar în America de Sud — 2%.

Pentru a-și asigura cadrele de specialiști necesare, după al II-lea război mondial, în toate țările capitaliste se manifestă preocuparea de a dezvolta învățămîntul superior. În acest scop a fost mărit spațiul de școlarizare și numărul cadrelor didactice, deși condițiile existente nu satisfac încă necesitățile. De asemenea, posibilitățile tinerilor muncitori de a face studii superioare

continuă să fie limitate. De exemplu, în Italia numai 8,4% din absolvenții învățământului superior provin din rîndurile păturilor populare (care formează circa 65% din populația activă a țării).

În perioada postbelică, în fiecare țară a crescut numărul de studenți, ceea ce rezultă din datele tabelului 7 [11, pp. 92—93].

Țara	Perioada	Dinamica (primul an = 100)	Studenți la 10 000 locuitori	
			în primul an	în ultimul an
Austria	1948—1961	134	46	60
Belgia	1948—1960	230	26	57
Elveția	1947—1960	166	39	54
Franța	1948—1961	192	36	62
R.F.G.	1951—1961	264	...	61
Grecia	1951—1960	246	16	35
Italia	1951—1961	134	33	42
Japonia	1947—1961	194	50	80
Portugalia	1947—1961	178	14	23
Regatul Unit	1947—1961	768	7	51
Spania	1946—1960	161	...	26
S.U.A.	1945—1961	230	...	210
Suedia	1948—1961	412	14	53
Turcia	1947—1961	295	13	26

Deși numărul de studenți a cunoscut o creștere mai rapidă, în unele țări mai puțin dezvoltate (cum sînt Grecia și Turcia) numărul de studenți la 10 000 locuitori prezintă încă mari deosebiri de la țările dezvoltate la cele insuficient dezvoltate, precum și între diferitele țări dezvoltate. Dacă considerăm numărul de studenți la 10 000 locuitori din Italia, în anul 1961 = 100, atunci nivelul corespunzător pentru celelalte țări era următorul: Austria — 143, Belgia — 136, Elveția — 128, Franța — 147, R.F.G. — 145, Japonia — 190, Regatul Unit — 121, S.U.A. — 500, Suedia — 126, în timp ce pentru Grecia — 83, Portugalia — 55, Spania — 62 și Turcia — 62.

Pregătirea cadrelor de specialiști se desfășoară extrem de inegal chiar între țările capitaliste dezvoltate. Ca urmare, aceste țări își satisfac într-o măsură diferită necesitățile de cadre cu pregătire superioară. Astfel, în anii 1961—1962, numărul cercetătorilor științifici ce revenea la 10 000 locuitori era: 21 în S.U.A., 10,4 în Marea Britanie, 8,7 în Franța și 8,3 în R.F.G., ceea ce înseamnă că în această privință S.U.A. depășeau celelalte țări capitaliste dezvoltate de 2...2,5 ori. În anul 1965, în S.U.A. reveneau 4 000 ingineri la 1 milion de locuitori, iar în Franța — 2 600. Acest grad diferit de acoperire a necesităților de specialiști influențează în mare măsură amploarea și intensitatea progresului tehnico-științific în țările respective. Decalajul existent între S.U.A. și țările vest-europene și în privința asigurării cu specialiști de înaltă calificare îngrijorează tot mai mult aceste țări.

Ritmul rapid cu care se desfășoară progresul științei și tehnicii contemporane impune ca specialiștii de toate categoriile să-și completeze necontenit cunoștințele, să-și perfecționeze mereu pregătirea. În acest scop, în țările capitaliste dezvoltate sînt folosite diferite forme (discutarea „cazurilor", cursuri, seminarii, consfătuiri, mese rotunde). După unele aprecieri, în Europa sînt peste 200 de asociații, centre și institute care efectuează studii, organizează simpozioane și expoziții, cu privire la conducerea și organizarea activității economice, cu participarea unui mare număr de țări.

Din aspectele analizate în această lucrare, rezultă că în perioada actuală, în toate țările lumii capitaliste se manifestă o preocupare sporită pentru a-și asigura forța de muncă calificată de care au nevoie. Dezvoltarea învățământului de toate gradele reprezintă atît o consecință a revoluției tehnico-științifice contemporane, cît și un mijloc pentru înfăptuirea ei.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de economie politică

BIBLIOGRAFIE

1. Marx K., *Capitalul.* Vol. I, EPLP, Buc., 1957.
2. Marx K., Engels Fr., *Despre artă și literatură.* EPLP, Buc., 1953, p. 40—42.
3. *** *Anuarul statistic UNESCO,* 1953.
4. *** *Мир капитализма* (Справочник). М., 1965.
5. Bernal J. D., *Știința în istoria societății.* Ed. polit., Buc., 1964, pp. 823—830 (trad. din l. engl.).
6. Buzdugan G., Frauma A., *Perfecționarea învățământului tehnic superior.* Lupta de clasă, 1966, *2.*
7. Ciubotaru V., *Instrucțiunea ca motor al creșterii economice.* Probleme economice, 1966, *12.*
8. * * * *Ce schimbări se produc în structura clasei muncitoare.* Probleme ale păcii și socialismului, 1960, *5*; 1961, *9.*
9. Desmireanu M., *Aspecte ale cercetării tehnico-științifice în țările capitaliste.* Probleme economice, 1966, *2.*
10. Farrag A.M., *The Occupational Structure of the Labor Force, Patterns and Trends in Selected Countries.* Population Studies, July 1964.
11. Firică M., Rados L., *Dezvoltarea învățământului în unele țări socialiste și capitaliste.* Rev. de statistică, 1965, *9.*
12. Golianu A., *Ravagiile analfabetismului.* Lupta de clasă, 1966, *9.*
13. * * * Мировоя экономика и международные отношения, 1965, *10.*
14. Pop T., *Schimbări în conținutul calificării profesional-tehnice a muncitorilor.* Probleme economice, 1966, *8.*
15. Șerban B., *Date privind pregătirea cadrelor de conducere din întreprinderi, în diferite țări.* Lupta de clasă, 1966, *7.*
16. Țiulescu R., *Analfabetismul, o șaradă pentru un sfert din populația pămîntului.* „Scînteia", 27 mai 1967.

IMPLICATIONS DE LA RÉVOLUTION TECHNIQUE-SCIENTIFIQUE CONTEMPORAINE SUR LA QUALIFICATION DE LA MAIN D'OEUVRE DANS LE CAPITALISME

(Résumé)

Après la présentation de l'évolution de la structure professionnelle de la main d'oeuvre dans les conditions de la révolution technique-scientifique actuelle, le travail étudie la qualification des cadres dans les pays capitalistes. Dans le cadre du même problème, les auteurs font une analyse multilatérale du rôle de l'enseignement de tous les degrés.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECŢIA VII
ŞTIINŢE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 330.19;330.148

LOCUL ŢĂRILOR SUBDEZVOLTATE ÎN ECONOMIA MONDIALĂ CAPITALISTĂ

DE

GEORGETA MACARIE, R. LAZOC şi M. PÎSLĂ

Comunicare prezentată la sesiunea ştiinţifică a Institutului politehnic din Iaşi, din 28—30 septembrie 1967

Marea majoritate a ţărilor lumii nesocialiste o constituie ţările subdezvoltate. Starea de subdezvoltare se datoreşte dominaţiei puterilor imperialiste asupra acestor ţări, diviziunii internaţionale capitaliste a muncii, lucru recunoscut şi de unii economişti burghezi. ,,Dar este de netăgăduit că menţinerea în subdezvoltare a naţiunilor rămase în urmă din Asia, Africa şi America Latină — spunea Pierre J a l é e — este rezultatul diviziunii internaţionale a muncii de tip imperialist, care reduce aceste naţiuni la rolul de furnizor de produse alimentare, materii prime şi petrol pentru ţările dominante, acestea rezervîndu-si industrializarea care multiplică bogăţiile" [2, p. 121]. Referindu-se la acelaşi lucru Jacques F r e y s s i n e t arată că ,,Subdezvoltarea este procesul unei evoluţii originale; ea este produsul sistemului de relaţii economice internaţionale impuse de ţările capitaliste, după revoluţia lor industrială, restului lumii neindustrializate" [3].

Locul ţărilor subdezvoltate în economia mondială este redat prin următorii indicatori: ponderea ţărilor respective în resursele materiale şi de muncă ale lumii — ca pontenţial al dezvoltării economice — producţia agricolă, producţia industrială, venitul naţional total şi pe locuitor, ponderea în comerţul mondial capitalist.

Ţările în curs de dezvoltare dispun de importante resurse materiale şi umane. Astfel, două treimi din populaţia lumii nesocialiste aparţine acestor ţări. Imensele lor bogăţii naturale le-ar putea permite o dezvoltare multilaterală, crearea unei puternice industrii. Prospecţiunile geologice efectuate pînă în prezent arată că majoritatea ţărilor din Asia de Sud şi Sud-est, Africa şi America Latină dispun de resurse materiale variate cu zăcăminte bogate. Pe primul loc se situează continentul african — ,,o minune geografică" — cu o varietate foarte mare de minereuri, printre care şi o serie de metale rare: beriliu, niobiu, tantal etc. În 1965 Africa a produs 81% din producţia mondială de minereu de cobalt, 70% din cea de aur, 62% din producţia de minereu de platină, 98% din cea de diamante, cca 50% din cea de crom şi magneziu, 1/3 din antimoniu, 27% din minereurile de cupru, o mare parte din producţia mondială de fosfaţi, azbest, cadmiu, cărbuni, cositor, mangan, plumb, etc. Zăcămintele de fier ale Africii sînt de două ori mai mari decît ale S.U.A. Tot în 1965, după datele statistice ale O.N.U., Africa a produs 69% din producţia mondială de cacao, 34% din cea de arahide, 23% din cea de cafea, 9,5% din grăunţele de bumbac etc.

Subsolul asiatic este foarte bogat în ţiţei, minereu de fier, cărbuni, cupru, aur, argint, cositor. Malaiezia singură dă 35% din producţia mondială de cositor iar Tailanda împreună cu

Indonezia 19%. Patru ţări asiatice: Malaiezia, Indonezia, Tailanda şi Ceylon au dat în 1965 cca 4/5 din producţia mondială de cauciuc natural.

Subsolul Americii Latine este foarte bogat în ţiţei, bauxită, cupru, molibden, minereu de fier, iod, sulf, metale rare. Venezuela dă 10% din producţia mondială de ţiţei, iar 7 ţări latino-americane 40% din producţia mondială de bauxită. În ansamblul ţărilor subdezvoltate, Asia, Africa şi America Latină deţin 72% din rezervele de petrol ale lumii capitaliste, 77% din rezervele de minereu de fier, 46% din rezervele de wolfram, 82% din rezervele de cupru etc. Rezultă că subdezvoltarea nu are nici o legătură cu insuficienţa unor resurse.

Ţările lumii a treia sînt în marea lor majoritate ţări agrare. În 1965 deţineau 29...30% din producţia agricolă a lumii. Dar agricultura în aceste ţări este caracterizată, în primul rînd, prin monocultură şi printr-o puternică concentrare a producţiei unor produse într-un număr restrîns de ţări. Astfel, India şi Ceylonul deţin împreună 68% din producţia mondială de ceai; Ghana şi Nigeria — 73% din producţia de cacao; India şi Pakistanul — 75% din producţia de iută; Malaezia şi Indonezia — 65% din cauciucul natural al lumii; India, Nigeria şi Senegalul — 50% din producţia de arahide [2, p. 25].

Agricultura acestor ţări se caracterizează de asemenea şi printr-un nivel tehnic scăzut, ceea ce determină o productivitate a muncii extrem de redusă. În tinerele state din Asia, pentru producerea unei tone de produse agro-alimentare este necesară o cantitate de muncă vie de pînă la 100 ori mai mare decît în S.U.A.

În ceea ce priveşte dinamica producţiei agricole, se remarcă faptul că ţările „lumii a treia" deşi înregistrează ritmuri de creştere a producţiei relativ superioare faţă de ţările dezvoltate, pe locuitor situaţia se prezintă invers. Dacă se ia ca bază producţia agricolă a lumii din perioada 1952—1956 = 100, în anul 1967 situaţia se prezenta aşa cum indică tabelul 1, conţinînd date furnizate de F.A.O.

Tabelul 1

Situaţia producţiei agricole în lume în 1967

Nr. crt.		Total	Pe locuitor
1	Total mondial	142	110
2	Ţări dezvoltate	140	113
3	Ţări subdezvoltate	145	107
	a) Africa	143	104
	b) America Latină	145	101

Una din cauzele scăderii producţiei pe locuitor a ţărilor subdezvoltate trebuie căutată în creşterea mai rapidă a populaţiei în aceste ţări. În perioada 1958—1965, în ţările în curs de dezvoltare ritmul mediu anual de creştere a populaţiei a fost de 2,5% faţă de numai 1,2% în ţările capitaliste dezvoltate.

O asemenea situaţie face ca ţările respective, deşi agrare, să nu-şi poată acoperi de multe ori necesităţile populaţiei şi ale industriei din producţia internă, fiind astfel nevoite să importe anual mari cantităţi de produse agro-alimentare, în special cereale.

În acest sens cîteva date sînt deosebit de semnificative. În perioada 1961—1965, pe seama importului s-au acoperit în India 18% din necesarul pieţei grîului, iar în 1966 aproape 30%. În Pakistan pentru aceiaşi ani cifrele au fost de 26,5% şi respectiv 40%; în R.A.U. 47% respectiv 56%.

Creşterea substanţială a producţiei agricole pe locuitor poate avea loc în ţările subdezvoltate în primul rînd prin practicarea unei agriculturi intensive. După calculele efectuate de un grup de cercetători americani, pentru a dubla producţia agricolă a acestor ţări este necesară o cantitate anuală de 67 milioane tone îngrăşăminte minerale faţă de numai 6 milioane cît s-a folosit în 1966. Pentru a produce această cantitate şi a o repartiza între exploatări, într-o perioadă mergînd pînă în 1985, ar trebui investite 17 miliarde de dolari, la care se adaugă fondurile necesare pentru irigări (necesitate de folosirea raţională a îngrăşămintelor) şi pentru

instruirea agrotehnică a populației. După aprecierile cuprinse în raportul F.A.O. pe 1965, în funcție de progresul demografic al țărilor „lumii a treia", resursele lor alimentare actuale ar trebui să sporească de patru ori, pînă în jurul anului 2000, pentru a le satisface toate necesitățile.

O altă caracteristică a economiei țărilor subdezvoltate o constituie slaba dezvoltare a industriei. Singurele ramuri industriale existente sînt ramurile extractive, de prelucrare sumară a unor materii prime, unele ramuri ale industriei ușoare și alimentare.

Ponderea țărilor subdezvoltate în producția industrială a lumii capitaliste — după cele mai recente date ale O.N.U. — se ridică la 11,3%. O asemenea pondere reprezintă un progres însemnat față de 1948 cînd aceste țări dețineau 8,6% din producția industrială mondială capitalistă. Dar o analiză mai amănunțită ne arată că decalajul dintre țările capitaliste dezvoltate și cele subdezvoltate în privința dezvoltării industriei este mult mai mare decît cel reflectat de cifrele menționate. În țările subdezvoltate industria are o structură de ramură inferioară, un grad redus de diversificare. Se manifestă o preponderență netă a industriei extractive. Raportul între cele două grupe de țări în ceea ce privește produsul intern brut creat în industrie este de 23 : 1 iar pentru industria prelucrătoare de 30 : 1.

Gradul redus de valorificare a bogatelor resurse naturale ale țărilor lumii ale treia este redat în mod semnificativ de raportul dintre venitul național creat în industria prelucrătoare, pe de o parte și cel creat în industria extractivă, pe de altă parte. În medie pentru țările subdezvoltate acest raport a fost la mijlocul anilor '60 de 0,26 în timp ce pentru Franța valoarea raportului era de 3,88, pentru R.F. a Germaniei — 4,44, pentru Anglia — 5,75, iar pentru S.U.A. de 6,73 [1]).

În perioada 1948—1965 producția industriei prelucrătoare ale țărilor „lumii a treia" a crescut de peste 3 ori cu un ritm mediu anual de 7%. Totuși acest ritm a fost inferior celui înregistrat în industria extractivă, care s-a ridicat la 9,1%. Dacă se ia ca bază anul 1958 = = 100, evoluția producției industriale pe grupe de țări și ramuri ale industriei este redată în tabelul 2 [2]).

Tabelul 2

Dinamica producției industriale totale pe ramuri și pe grupe de țări (1958=100)

	1948	1955	1960	1965	1965/1948
1. Țări subdezvoltate					
Producția industrială totală	51	81	119	177	347
Industria extractivă	45	82	131	199	442
Industria prelucrătoare	54	81	116	170	315
2. Țări capitaliste dezvoltate					
Producția industrială totală	63	96	118	156	248
Industria extractivă	77	99	105	120	156
Industria prelucrătoare	62	97	119	159	256

În funcție de structura lor de ramură țările subdezvoltate, aproape în totalitate, înfăptuiesc o reproducție lărgită de tip agrar.

Gradul de dezvoltare a forțelor de producție și structura de ramură a economiei își găsesc o oglindire fidelă în structura și volumul comerțului exterior al acestor țări. Țările subdezvoltate sînt exportatoare de materii prime și produse alimentare și importatoare de produse industriale. „Materiile prime agricole sau miniere pe care le produce lumea a treia, nu aprovizionează uzinele lumii a treia decît într-o măsură foarte slabă, cel mai adesea infimă" [2, p. 49] se re-

[1]) Calculat pe baza datelor în „U. N. Yearbook of National Accounts Statistics — 1965".

[2]) Întocmit pe baza datelor din „U. N. Monthly Bulletin of Statistics", februarie 1965, 1966 și 1967.

marcă într-o lucrare recentă consacrată țărilor subdezvoltate. Țările capitaliste dezvoltate au importat în 1962 din țările „lumii a treia" 92,7% din totalul petrolului brut importat, 86,6% din bauxită, 75,5% din cauciuc, 64,5% din fosfați, 85,5% din staniu [2, p. 85].

O analiză a evoluției comerțului mondial în perioada de după al doilea război mondial arată că situația țărilor lumii a treia s-a înrăutățit. Dacă în 1948 greutatea lor specifică în comerțul mondial era de cca 30%, în 1960 s-a redus la 21,3% iar în 1968 a ajuns la numai 18,2%. În același timp a crescut ponderea țărilor capitaliste dezvoltate în export de la 66,8% în 1960, la 70,4% în 1968. Rezultă că decalajul dintre cele două grupe de țări ale sistemului economiei mondiale capitaliste s-a accentuat. Adîncirea decalajului în acest domeniu se datorește tendinței de concentrare a comerțului mondial pe produse industriale și ca urmare, pe țările industriale.

Caracterul unilateral al economiei țărilor subdezvoltate face ca în exportul multora din țările acestei grupe să predomine net un singur produs. În 1967, de exemplu, în valoarea globală a exportului Arabiei Saudite petrolul deținea 98%, în Niger arahidele 90%, în Venezuela petrolul 92%, în Ciad bumbacul 90%, în Honduras bananele 85%, în Salvador, Etiopia și Columbia cafeaua cîte 80...82%, în Bolivia staniul 75%, în R.A.U. bumbacul 73% etc.

O asemenea structură a comerțului exterior face ca întreaga economie a țărilor subdezvoltate să fie puternic influențată de conjuncturа pieței mondiale pentru un produs sau altul. În perioada postbelică prețurile produselor industriale și agricole în comerțul mondial au înregistrat tendințe opuse, în defavoarea produselor agricole. Indicele raportului de schimb, considerînd 1958 = 100, a fost în 1965 pentru țările capitaliste dezvoltate de 104, iar pentru țările subdezvoltate de 97. Pe baza acestei realități țările lumii a treia au avut în medie anual, în perioada 1960—1968 (după aprecierea celei de a IX-a Conferințe a Consiliului UNCTAD) pierderi de 1,3 miliarde de dolari. Suma menționată echivalează cu 1/5 din totalul volumului mediu anual al fondurilor publice primite din țările capitaliste dezvoltate și de la organizațiile internaționale.

Cea mai mare parte a comerțului țărilor subdezvoltate, cca 3/4, se desfășoară cu țările capitaliste dezvoltate. Comerțul dintre țările „lumii a treia", între ele, are o pondere redusă datorită slabei diversificări a economiei acestor țări, a asemănării structurii lor economice, la un nivel mult depășit de cerințele unei economii moderne.

Slaba dezvoltare a forțelor de producție în țările subdezvoltate are drept consecință un venit național, total și pe locuitor, de proporții reduse care le plasează la mare distanță de țările capitaliste dezvoltate. În 1966 venitul pe locuitor în 36 de țări dezvoltate, ce cuprind 28,6% din populația lumii, era de 20 de ori mai mare decît în 36 de țări din cele mai puțin dezvoltate care cuprind 50,8% din populația lumii. Venitul național pe locuitor se ridică după calculele O.N.U. pînă la 200 de dolari în țările africane (majoritatea dintre ele avînd sub 100 dolari), la 350 de dolari în medie pentru America Latină, la 90 de dolari în medie pentru țările subdezvoltate din Asia de sud-est și est, în timp ce media pentru țările capitaliste dezvoltate din Europa este 1 130 de dolari, iar în America de Nord de 2 800 de dolari.

Venitul național și așa extrem de redus, este micșorat de faptul că o mare parte este preluată de către moșieri și de capitalul străin, care domină economia acestor țări, și de pierderile provocate prin structura comerțului exterior. Ca urmare, posibilitățile interne de dezvoltare economică ulterioară sînt destul de limitate. Venitul național redus influențează de asemenea negativ și asupra nivelului de trai al populației din aceste țări.

Foamea și subnutriția sînt caracteristice economiilor subdezvoltate. Potrivit specialiștilor, se consideră că subalimentația există în acele țări care nu dispun în medie zilnic de 2 500 calorii pe om. Ori, datele FAO arată că aproape 70% din populația globului se află în această situație, mai mult, peste un sfert din populația lumii consumă sub 2 000 calorii pe zi/om [4].

În cele mai multe cazuri insuficiența cantitativă alimentară se combină cu un conținut nutritiv scăzut. Este cunoscut că subnutriția are efecte negative iremediabile asupra dezvoltării fizice și intelectuale a tineretului. Întrucît peste 40% din populația acestor țări o reprezintă copiii sub 15 ani, subnutriția constituie pentru ele o problemă deosebit de gravă.

Deși în anii dezvoltării independente în domeniul sănătății publice și al educației s-au obținut unele succese, situația nu este nici pe departe satisfăcătoare. Ca și în celelalte domenii și aici se înregistrează decalaje sensibile față de țările capitaliste dezvoltate.

În Africa, de exemplu, mortalitatea este relativ ridicată și durata medie a vieții destul de mică. Dacă în 1966, pe ansamblul țărilor în curs de dezvoltare reveneau 3 600 locuitori la un medic, față de 750 în țările industrializate, în Africa numărul lor se ridica la 9 200, în Asia

de est la 7 400, în Asia de sud la 5 200. În unele țări din America Latină situația este și mai precară. În Peru, 93‰ din copii sînt subalimentați și numai 2% dintre ei consumă lapte. Mortalitatea infantilă în Ecuador se ridică în medie la nivelul record de 102‰. În Brazilia sînt regiuni unde, potrivit datelor Ministerului Sănătății, mortalitatea infantilă se ridică la 150 ... 180‰. În regiunile din nord-vestul țării există un medic la 20 000 de locuitori, iar în 743 de arondismente cu 18 milioane de locuitori nici nu există medici sau puncte sanitare.

Există dificultăți în calea pregătirii elementare a tinerilor, dificultăți care au urmări dureroase asupra dezvoltării și însăși perspectivelor de existență ale tinerei generații. Pe plan global pe întreaga Americă Latină 70% dintre copii și tineri sînt în imposibilitatea de a-și termina instrucțiunea elementară. Nivelul mediu de instrucțiune pe ansamblul continentului sud-american se reduce la două clase primare.

Toate aspectele menționate cu privire la nivelul de trai al populației din ,,lumea a treia'' sînt consecința directă a îndelungatei dominații coloniale asupra țărilor respective, dominație care continuă și în prezent sub diferite forme neocolonialiste.

Sinoptic, locul țărilor în curs de dezvoltare în economia mondială capitalistă este prezentat în tabelul 3 (ponderile sînt calculate la întreaga economie mondială pentru anul 1965)[3]).

Tabelul 3

Indicatori	Țările subdezvoltate %	Țări capitaliste dezvoltate %
Populația	46,9	19,8
Suprafața	51	23
Produsul intern brut	11,5	59,5
Producția industrială	6,8	55,2
Producția agricolă	29...30	31
Comerțul exterior	20	68...69

Rezultă că între cele două grupe de țări există decalaje însemnate la toți indicatorii dezvoltării economice. Deși independente din punct de vedere politic, aceste țări continuă să depindă economicește de fostele metropole. Imensele resurse materiale de care dispun, valorificate superior, le-ar permite să reducă decalajul existent. Singurul mijloc ce duce la valorificarea superioară a bogățiilor naturale și umane este numai industrializarea, lucru dovedit de întreaga istorie a societății omenești.

Industrializarea țărilor subdezvoltate este un proces de durată care necesită mari eforturi din partea țărilor respective. Totodată, datorită situației în care se găsesc țările ,,lumii a treia'', se impune sprijinul internațional pentru progresul economic al popoarelor respective. ,,O problemă deosebit de importantă a epocii noastre — arată tovarășul Nicolae Ceaușescu — este sprijinul ce trebuie acordat ridicării economice a țărilor slab dezvoltate. Acesta este un imperativ de cea mai mare importanță în momentul de față în viața omenirii, a cărui soluționare va avea o înrîurire uriașă asupra dezvoltării sociale viitoare, asupra climatului politic internațional. Este de înțeles că menținerea unor zone largi ale globului la un nivel de subdezvoltare, de subnutriție, nu poate fi decît o piedică în calea dezvoltării colaborării între popoare, nu poate aduce decît prejudicii cauzei păcii, progresului social și civilizației generale'' [1].

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de economie politică

[3]) Întocmit pe baza datelor din ,,Anuarul Statistic ONU — 1965'', ,,Anuarul demografic ONU — 1965'' și [2].

BIBLIOGRAFIE

1. Ceaușescu N., *România pe drumul desăvîrșirii construcției socialiste.* Vol. 3, Ed. polit., Buc., 1969, p. 76.
2. Jalée P., *Le tiers monde dans l'économie mondiale.* Paris, 1966.
3. Freyssinet J., *Le concept de sous développement.* Mouton et La Haye, 1966, p. 335.
4. Lacoste Y., *Géographie du sous développement.* PUF, 1968, p. 28.

LA PLACE DES PAYS SOUS DÉVELOPPÉS DANS LE SYSTÈME DE L'ÉCONOMIE CAPITALISTE MONDIALE

(Résumé)

En s'appuyant sur une bref analyse des indicateurs suivants : ressources naturelles et humaines — comme potentiel de développement, — production industrielle et agricole, commerce extérieur et revenu nationale, aussi bien que sur les différents statistiques de l'O.N.U., on présente la place des pays sous développés dans l'économie capitaliste mondiale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970
SECȚIA VII
ȘTIINȚE SOCIAL-ECONOMICE

C. Z. 330.115

METODE MODERNE DE ORGANIZARE A EXECUTĂRII LUCRĂRILOR LINIARE

DE

M. DIMA și AURORA DIMA

Comunicare prezentată la sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, din 28—30 septembrie 1967

1. Introducere

Metoda drumului critic, una din cele mai importante aplicații ale teoriei grafelor — capitol modern al matematicilor — se aplică azi în țara noastră în cele mai variate domenii de activitate.

În această lucrare se studiază posibilitatea de aplicare a metodei drumului critic (M.D.C.) la programarea, controlul și urmărirea executării lucrărilor cu caracter liniar.

La aceste lucrări liniare (canale, conducte, diguri, drumuri, etc.), procesele de lucru înaintează în lungul construcției. Metoda clasică de planificare și urmărire a acestor lucări — metoda în lanț — are unele aspecte caracteristice datorită particularităților lucrărilor liniare față de cele ce se desfășoară concentrat sau în suprafață.

Unul din parametrii de bază specific lucrărilor liniare este lungimea L a lanțului, adică lungimea de construcție ce poate fi executată printr-un lanț. Un alt parametru caracteristic este viteza medie de înaintare a lanțului sau ritmul mediu ce se exprimă în km/zi, în km/h sau în m/h. Reprezentarea grafică a lanțului îmbracă și ea aspecte specifice.

Pornind de la particularitățile lucrărilor liniare, se analizează un exemplu de aplicare a metodei drumului critic la acest gen de lucrări și aspectele specifice care se desprind.

Avantajele M.D.C.-ului, printre care introducerea în calculele de planificare a abaterilor posibile din timpul execuției (caz foarte frecvent în construcțiile care se execută în aer liber), cunoașterea încă din faza de planificare a activităților cheie a căror durată nu poate fi modificată fără a afecta termenul final, precum și posibilitatea uniformizării graficului de resurse (în limita rezervelor de timp a activităților necritice) au făcut ca această metodă să se utilizeze cu tot mai mult succes în construcții și în alte domenii, înlocuind vechea formă de întocmire a graficului calendaristic.

Lucrarea de față a luat ca exemplu un sector de canalizare din beton monolit cu secțiune dreptunghiulară de aproximativ 1 km lungime.

2. Datele caracteristice ale lucrării

Construcția a fost proiectată din beton armat marca B. 170 și în secțiune tronsonul tip are forma dreptunghiulară cu o rigolă la partea inferioară. Dimensiunile interioare sînt de 250 ... 130 cm, iar rigola are forma ovoidală cu dimensiuni de 40 ... 70 cm. Placa de acope-

Tabelul 1

Calculul duratelor

Nr. crt.	Denumirea operației	Date			Cantitatea	Total zile
		Indicator	Om schimb	Ore/unit.		
1	Săpătură mecanizată cu draglina cu descărcare în depozit	TsC 14 c 1	50	0,0275	17850 m³	25
2	Sprijinirea malurilor	TsF6+ +TsF7	317	1,82	2200 m²	15
3	Săpătură manuală de la 2...4 m	TsA 6C	870	3,55	2450 m³	12
4	Nivelarea fundului săpăturii	TsE 1C2	26	0,082	3200 m²	5
5	Beton simplu B 20 turnat în strat de 5...20 cm pentru egalizare	AcE 1	174	8 ore $u = 0,33$	218 m³	17
6	Beton armat B 170 turnat în radier și pereți la construcția canalului	AcE 4c	2181	$m = 10,10$ $u = 0,83$	2181 m³	27
7	Armătură pentru construcția canalurilor	AcE 10	2138	0,13	164 500 kg	26
8	Cofraje din panouri demontabile prefabricate în construcția canalelor	AcE 8	1176	1,40	8 400 m²	15
9	Cămine de vizitare tip E	AcF 5a	37	33,33	11 buc.	72
10	Tencuială hidrofobă interioară pentru etanșarea pereților	Cj 25	22	0,05	4 480 m²	4
11	Tencuială sclivisită și driscuită la interioare și exterioare cu mortar de ciment M 400	Cj4A+ Cj 4B	77,4	1,65	4 690 m²	10
12	Epuizarea apei din săpătură	TsA19	77	1 oră/m.l.	77 ore	15
13	Umplutură de pământ executată manual	Tsb 1c+ Tsb 2c 2	434	0,62	7 000 m³	252

rire și pereții laterali au o grosime de 25 cm, iar radierul de 30 cm. În interior, pe pereți și radier s-au prevăzut tencuieli sclivisite, la exterior și peste planșeu tencuieli obișnuite.

Colectorul este îngropat în pământ la 3 m adîncime, iar turnarea radierului se execută pe un strat de egalizare din beton simplu marca B. 20. Secțiunea tip întărită pentru subtraversarea căii ferate se execută în lungime de 6,0 m, iar secțiunea tip normală pe lungime este

de cca 727 m. În lungul colectorului s-au prevăzut cămine de vizitare așezate la distanța de 75,0 m unul de celălalt. Căminele de vizitare s-au prevăzut conform STAS-ului, tip E din zidărie de cărămidă. Capacele și ramele s-au prevăzut carosabile din beton armat prefabricat. Săpăturile se execută mecanizat. Săparea ultimului strat de cca 50 cm s-a prevăzut a se executa manual și imediat înainte de turnarea betonului. Umplutura se execută manual și se compactează manual până la 20 cm peste creastă, în timp ce restul umpluturii se execută mecanizat.

Pe baza articolelor din deviz, care s-au înregistrat în ordinea succesiunii lor tehnologice în tabelul 1, și a cantităților de lucrări, s-au extras consumurile unitare de timp din normele de deviz.

Tabelul 2

Planificarea lucrărilor

Nodul (faza)		Durata activității t_{ij}	Început		Terminare		Marja [1]			Descrierea activității
i	j		avansat $t_i^{(0)}$	întârziat $t_i^{(1)}$	avansat $t_j^{(0)}$	întârziat $t_j^{(1)}$	R_t	R_l	R_i	
*0	1	10	0	0	10	10	0	0	0	săpătura mecanică cu draglina
1	3	15	10	10	25	27	2	0	0	
1	2	15	10	10	25	27	2	0	0	sprijinirea malurilor
*1	4	17	10	10	27	27	0	0	0	săpătura manuală și nivelare
5	9	10	27	27	42	61	19	0	0	beton egalizare
*4	5	7	27	27	34	34	0	0	0	beton egalizare
5	8	15	34	34	49	61	12	0	9	epuisemente
4	6	15	34	34	44	61	12	0	0	cofraje
*5	12	27	34	34	61	61	0	0	0	beton armat canal
5	10	26	34	34	60	61	1	0	0	armături
5	7	3	34	34	37	71	34	0	0	cămine
7	11	4	37	71	40	75	34	0	0	cămine
7	13	1	37	71	38	75	37	0	0	capace
*12	14	14	61	61	75	75	0	0	0	tencuieli
*14	15	10	75	75	85	85	0	0	0	umpluturi manuale
15	16	9	95	95	94	100	6	0	0	săpătură pământ cu draglina
*15	18	15	85	85	100	100	0	0	0	umpluturi manuale
15	17	9	85	85	94	100	6	0	0	umpluturi mecanice
18	19	5	100	100	105	112	7	0	0	transport
*18	20	12	100	100	112	112	0	0	0	compactare mecanică

[1]) Rezervele de timp s-au determinat cu relațiile: rezerva totală $R_t = t_{(j)}^{(1)} - t_{(i)}^{(0)} - t_{ij}$, rezerva liberă $R_l = t_{(j)}^{(0)} - t_i^{(0)} - t_{ij}$, rezerva sigură $R_i = t_{(j)}^{(0)} - t_{(i)}^{(1)} - t_{ij}$.

Pe baza acestora și considerînd durata schimbului egală cu 10 ore, s-a trecut la calculul duratelor activităților în zile calendaristice prin impunerea formației de muncitori, funcție de dimensiunile frontului de lucru și de norma de timp conform relației:

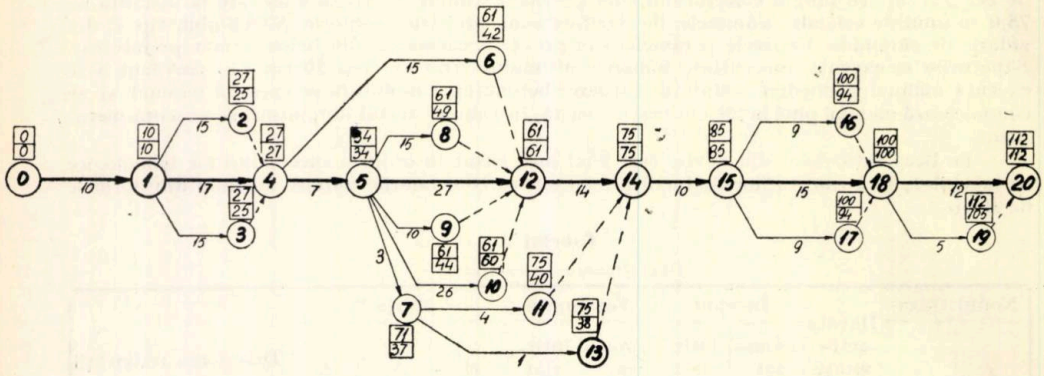

DRUMUL CRITIC
0 – 1 – 4 – 5 – 12 – 14 – 15 – 18 – 20

Fig. 1

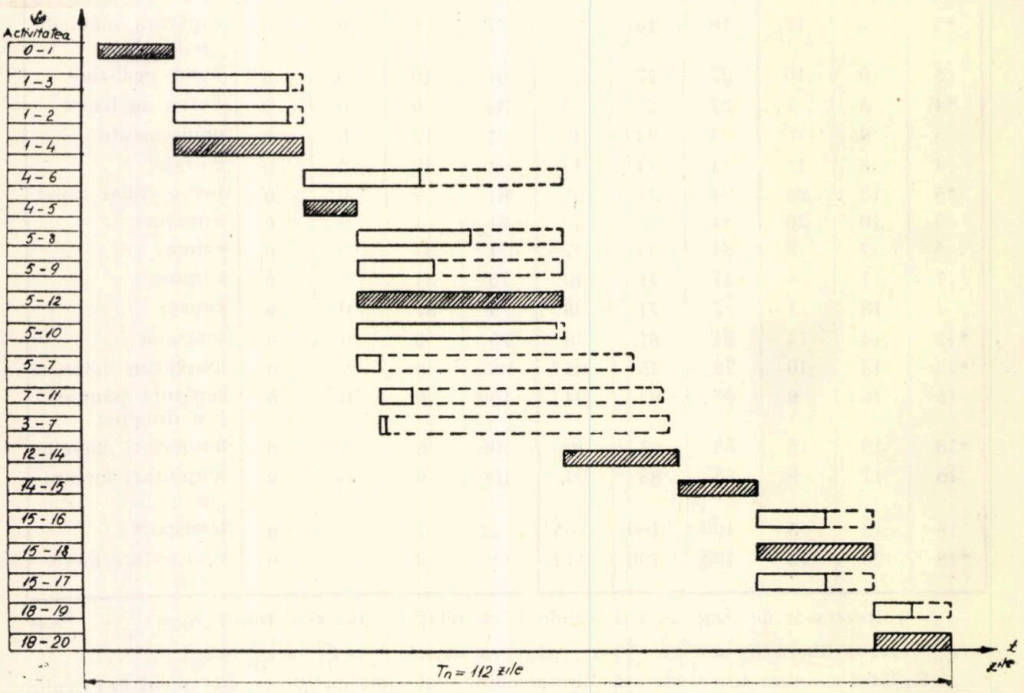

Activitatea
0 – 1
1 – 3
1 – 2
1 – 4
4 – 6
4 – 5
5 – 8
5 – 9
5 – 12
5 – 10
5 – 7
7 – 11
3 – 7
12 – 14
14 – 15
15 – 16
15 – 18
17 – 17
18 – 19
18 – 20
T_n = 112 z/c

Fig. 2

$$t_{ij} = \frac{V_{ij} N t_{ij}}{m t_s n_s i_m}, \tag{1}$$

în care: t_{ij} este durata în zile a activității (i, j), V_{ij} — volumul fizic al activității (i, j) în unitatea de măsură caracteristică, Nt_{ij} — timpul normat pe unitatea de măsură a activității (i, j), m — numărul de muncitori necesari pentru executarea activității (i, j), t_s — durata schimbului de lucru în ore, n_s — numărul de schimburi pe zi, i_m — indicele mediu de îndeplinire a normelor de timp.

Planificarea lucrărilor s-a făcut conform succesiunii etapelor, subetapelor și fazelor specifice metodei drumului critic.

În etapa de planificare, prima subetapă constă în analiza structurii lucrărilor, procedîndu-se la: descompunerea proiectului în activități; stabilirea relațiilor de ordine între activități; întocmirea rețelei M.D.C.

A doua subetapă constă în analiza programului temporal cu: evaluarea duratelor activităților; calculul programului; îmbunătățirea programului.

Rezultatele calculelor din etapa de planificare s-au sintetizat în tabelul 2 în care momentele avansate și întîrziate ale evenimentelor s-au calculat cu relațiile

$$t_i^{(0)} = \max L(D_{li}), \tag{2}$$

în care $\max L(D_{li})$ este lungimea drumului maxim care precede evenimentul i, și

$$t_i^{(1)} = T_n - \max L(D_{in}), \tag{3}$$

n care T_n este durata totală a proiectului, iar $\max L(D_{in})$ — durata drumului maxim care succede evenimentul i.

În tabelul 2 s-au notat cu asterisc activitățile fără rezerve de timp. Aceste activități au fost identificate pe graful din fig. 1 și trasate cu linie plină, constituind drumul critic.

Rezervele de timp ale activităților necritice au fost trecute pe graficul calendaristic din fig. 2 prin linii punctate. Deși unele activități au rezerve importante de timp, corectarea ulterioară a diagramei forței de muncă nu este posibilă din cauza duratei mari a activității critice *5—12*, care se execută în paralel cu activitățile *4—6* și *5—10* (cu număr mare de muncitori) și a căror durată, inclusiv rezerva de timp, este aproximativ egală cu aceea a activității critice *5—12*. Numărul maxim de muncitori nu depășește de altfel posibilitățile întreprinderii.

3. Concluzii

Planificarea, urmărirea și controlul executării lucrărilor liniare se poate realiza prin metoda drumului critic ținînd seama de următoarele aspecte:

1. În timpul analizei structurii proiectului, trebuie avută în vedere delimitarea activităților care concură la realizarea lucrării liniare propriu-zise, de activitățile necesare pentru construcția lucrărilor aferente specifice.

2. Graficul calendaristic de eșalonare a lucrărilor este necesar a fi reprezentat sub formă de ciclogramă, deoarece: pune în evidență parametrii specifici lucrărilor liniare; evidențiază viteza de înaintare a fiecărui proces în parte și a întregii lucrări precum și lungimea lucrării; evidențiază amplasamentul construcțiilor aferente specifice cum ar fi cămine de vizitare, substraversări, deversoare etc. în lungul traseului, ceea ce nu este posibil în cazul reprezentării planului calendaristic prin grafic Gantt.

3. Executarea în condiții optime a construcțiilor aferente specifice poate fi realizată de către formații complexe, a căror productivitate trebuie corelată cu viteza de înaintare a lucrărilor liniare.

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de construcții și instalații hidrotehnice
și
Catedra de organizare și planificare

BIBLIOGRAFIE

1. Ceauşescu N., *Cuvîntare la Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din construcţii.* Ed. polit., Buc., 1966.
2. * * * *Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R.* Ed. polit., Buc.
3. Aurian I., şi colab., *Optimizarea planificării şi organizării executării construcţiilor prin aplicarea metodei drumului critic.* Comunicare prezentată la Sesiunea ştiinţifică a Centrului de calcul economic şi cibernetică-economică, Bucureşti, 1966.
4. Aurian I. şi colab., *Cercetarea operaţională în construcţii.* Ed. şt., Buc., 1967.
5. Kaufmann A., *Metode şi modele ale cercetării operaţionale.* Ed. şt., Buc., 1968 (trad. din l. franceză).
6. Anastasiu E., *Metoda drumului critic.* Ed. Minist. Ind. Const., Buc., 1966.
7. *** *Principiile de bază ale elaborării şi aplicării metodelor de planificare şi conducere pe bază de graf.* I.D.T., Buc., 1965, (trad. din l. rusă).
8. * * * *Metodologie pentru folosirea graficelor reţea la planificarea şi urmărirea executării lucrărilor de construcţii-montaj.* INCERC, Buc., 1965.
9. Blitz E. şi colab., *Canalizări.* Ed. tehn., Buc., 1956.
10. Pislăraşu I. şi colab., *Canalizări.* Ed. tehn., Buc., 1965.

MÉTHODES MODERNES D'ORGANISER L'EXÉCUTION DES TRAVAUX LINÉAIRES

(Résumé)

On étudie la possibilité de planifier les travaux à caractère linéaire par la méthode du „chemin critique" et on démontre ses avantages sur l'exemple d'un secteur de canalisation en béton monolithe.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XVI (XX), fasc. 3—4, 1970

RECENZII

BOOK REVIEWS

РЕЦЕНЗИИ

PERROUX F., *L'économie du XX-e siècle*. P.U.F., 1969, 764 pp.

Récemment, dans les Presses Universitaires de France, a paru la troisième édition, revue et améliorée, de *L'économie du XX-e siècle*, oeuvre notoire de François Perroux.

Economiste de grand prestige, François Perroux a entrepris des recherches dans de nombreux domaines de l'économie et de la sociologie économique et a élaboré nombre de théories originales qui ont déja acquis droit de cité dans la pensée économique contemporaine.

François Perroux se fait connaître spécialement par ses théories concernant l'économie dominante, les pôles de croissance, les espaces économiques les structures économiques, la croissance harmonisée, l'économie généralisée, l'équilibre général, théories qui trouvent un ample développement dans ce remarquable ouvrage.

On sait que les économistes bourgeois de naguère considéraient que les sujets économiques présents sur le marché étaient égaux et que les rapports qui s'établissaient entre eux étaient essentiellement contractuels.

Perroux reproche aux économistes bourgeois de considérer „la force, le pouvoir et la contrainte", comme „objets congénitalement étrangers à la science moderne de l'économie", parce que ces facteurs seraient, par leur tendance, exclus du marché libre où les seules pressions possibles sont celles des prix qui déterminent le niveau d'utilisation de la main d'oeuvre, de même que la répartition des ressources économiques.

Pour les économistes marxistes tout en reconnaissant leur mérite d'avoir crée un instrument d'analyse, notamment „le rapport des forces", Perroux leur reproche, à eux aussi, de ne pas avoir perfectionné et appliqué cet instrument d'une manière rigoureuse et efficace à l'étude scientifique de l'économie moderne.

Etant donné qu'il n'y a pas une théorie d'ensemble, cohérente et utilisable, de ce que Perroux appelle „l'effet de la domination dans l'économie" cette théorie doit être créée. L'auteur se propose de l'élaborer comme synthèse de la théorie de l'économie, du pouvoir et de la contrainte.

La théorie de l'effet de la domination dans l'économie ne doit pas être limitée, selon Perroux, au cadre de l'économie nationale, mais elle doit couvrir aussi le domaine de l'économie internationale.

La vie économique se présente, dans la conception de Perroux, „comme un ensemble de rapports patents ou dissimulés entre dominants et dominés" que comme un ensemble de rapports entre égaux (p. 63).

L'effet de la domination, dit Perroux, qui peut être exercé par une entreprise ou une économie dominante, manifesté avec ou sans intention, se caractérise par une influence disymétrique ou irréversible.

L'édition actuelle de l'oeuvre citée est enrichie par rapport à l'édition précédente d'une ample étude sur l'équilibre général et sur l'equilibre walraso-parétien.

François Perroux critique la théorie walraso-parétienne de l'équilibre, fondée sur un univers économique constitué d'un grand nombre de micro-unités et de micro-décisions, et il élabore une nouvelle théorie de l'équilibre, reposant sur le phénomène de la domination. L'univers économique de Perroux est plus proche de la réalité de notre époque, étant formé de micro-unités et de macro-décisions.

Un ample chapitre (le sixième) est consacré à l'analyse du problème de l'intégration économique. L'auteur y constate, sur l'expérience de C.E.E., que chacun des pays participants a une structure économique différente „et comme les États, tous souverains en droit, sont loin d'avoir la même puissance politique, économique et culturelle, il est a présumer que chacun de Six et chacune des parties de l'économie de l'un d'eux contribue inégalement à l'intégration du tout" (p. 619).

La conclusion à laquelle l'auteur aboutit est celle que les avantages relatifs que l'intégration assure diffèrent d'une nation à une autre.

M. Todosia

BUTZER L. P., SZ.-NAGY B., (Ed.), *Abstract Spaces and Approximation.* (Proceedings of the Conference held at the Mathematical Research Institute at Oberwolfach, Black Forest, July 18—27, 1968), Birkhäuser Verlag, Basel, 1969, 423 pp.

Apărută ca vol. 10 din colecția ISNM (International Series of Numerical Mathematics), cartea conține textul celor 38 comunicări ținute la conferință, o comunicare trimisă ulterior în scris editorilor și un articol memorial pentru J. Favard, scris de către G. Alexits și M. Zamansky.

Accentul cade pe bazele teoretice ale aproximării, atît de multiforme astăzi și în acest cadru se prezintă nu numai rezultate specifice ci și lucrări expozitive. Editorii au clasificat lucrările în capitole după cum urmează :

I. *Teoria operatorilor* (6 contribuții);
II. *Interpolarea și aproximarea în spațiile Banach* (7 contribuții);
III. *Analiza armonică și aproximația* (10 contribuții);
IV. *Aproximația algebrică și complexă* (9 contribuții);
V. *Aproximație numerică și spline, ecuații diferențiale* (7 contribuții).

Foarte diverse ca orientare, întindere și generalitate, contribuțiile scrise în spirit abstract sînt în majoritate. Recenzentul nu poate totuși să nu observe eleganța prezentării unora dintre lucrările scrise în spirit clasic; eleganță mult mai puțin aparentă în lucrările mai abstracte, acestea din urmă însă într-o anumită măsură mai puternice prin generalitatea lor. Pentru cineva care ar dori să surprindă pe viu trecerea de la clasic la abstract, comunicarea lui P. L. Butzer și K. Scherer *Über die Fundamentalsätze der klassischen Approximationstheorie in abstrakten Räumen* (pp. 113—125) este deosebit de atractivă și interesantă.

Volumul se încheie cu reproducerea a 15 probleme propuse la conferință (două dintre ele fiind datorite acad. T. Popoviciu).

Al. Climescu

WALLACE A. H., *Differential Topology. First Steps.* W. A. Benjamin, New-York. 1968, XI + 130 pp.

Lucrarea de față face parte dintr-o colecție publicată de către editura W. A. Benjamin, al cărei scop este prezentarea accesibilă și atractivă a unor capitole noi ale matematicii făcută de către un specialist unanim apreciat.

Prof. A. H. Wallace, topologist cu renume mondial, expune în 8 capitole elementele topologiei diferențiale, sprijinindu-se în permanență pe exemple care vorbesc ușor intuiției — sferă, tor — și motivînd cu grijă diversele definiții introduse (de ex. aceea a varietăților orientabile de la pag. 79).

Un număr destul de mare de figuri și de exerciții de greutate diversă ușurează asimilarea materialului expus.

În cap. 8, intitulat *Second steps* sînt schițate cîteva dezvoltări ale subiectului, iar în bibliografie, pe lîngă lista celor 8 lucrări citate în text, datorate unor autori ca N. Bourbaki, F. Hirzebruch, A. H. Wallace, se indică un ghid pentru lecturi ulterioare, care conține referințe la cîteva articole de apariție recentă, scrise de către eminenți specialiști ca S. Smale, J. Milnor și alții.

În rezumat, un student care parcurge volumașul ajunge repede, fără greutate și fără prea multe cunoștințe anterioare, în situația de a se familiariza cu unele probleme contemporane ale topologiei diferențiale. De altfel lectura textului este plăcută pentru oricine și instructivă pentru un matematician nespecializat în acest domeniu.

Să mai adăugăm că prezentarea grafică este excelentă, iar erorile de tipar par să fie inexistente, cel puțin recenzentul n-a observat vreuna.

Al. Climescu

PALAIS R. S., *Foundations of Global Non-linear Analysis*. W. A. Benjamin, Inc., New York — Amsterdam, 1968, VII + 131 pp.

Volumul de față cuprinde o variantă a notelor de curs ținute de către autor la Institutul de Matematică al Universității din Bonn și Universitatea din Geneva în anul 1966.

Volumul are menirea de a prezenta perspectivele analizei globale neliniare. Autorul își propune să abordeze analiza neliniară nu ca o colecție de probleme izolate ci în mod unitar.

Richard Palais precizează că analiza neliniară abstractă este studiul varietăților infinit-dimensionale și a aplicațiilor diferențiabile, adică topologia diferențială infinit-dimensională. Pentru a arăta că analiza globală neliniară, astfel definită, formează un obiect de studiu unitar autorul subliniază diverse aspecte functoriale comune tuturor obiectelor teoriei respective (Axiomele *B§1—B§4*, secțiunea *4* și Axioma *B§5*, secțiunea *11*). Folosind functorul de secțiune (secțiunea *4*) autorul caracterizează din punctul de vedere al teoriei categoriilor o problemă de analiză liniară. Reușind să extindă acest functor la categoria fasciculelor fibrate (al cărui studiu aparține analizei globale neliniare) autorul realizează legătura între analiza liniară și cea neliniară și obține totodată un instrument de abordare a problemelor celei de-a doua și anume „liniarizarea".

Ideea vechilor analiști de aproximare locală a unei aplicații neliniare printr-o aplicație liniară este astfel reluată sub o formă nouă pentru „liniarizarea" unui operator diferențial neliniar între spații liniare și secțiuni ale unor fascicule fibrate. În ultima secțiune autorul prezintă cîteva aplicații la calculul operațional printre care o generalizare a „problemei lui Dirichlet".

Credem că volumul este util celor ce se ocupă de spații speciale (așa numite exotice) și poate constitui un îndemn în studiul analizei globale neliniare care pare a fi foarte fructuoasă.

I. Pop

AUSLANDER J., GOTTSCHALK W. H., (Ed.), *Topological Dynamics* (An International Symposion). W. A. Benjamin, Inc., New-York — Amsterdam, 1968, XV+522 pp.

Acest volum conține comunicările prezentate la un simpozion ce a avut loc în august 1967 la Universitatea de Stat din Colorado și la care au participat matematicieni din mai multe țări. El este dedicat memoriei lui Frank J. Hahn, care a avut un mare rol în organizarea simpozionului și care a încetat din viață între timp.

Prin sistem dinamic (flux continuu) se înțelege un obiect matematic constînd dintr-o tripletă (X, R, Π), unde X este un spațiu topologic, R este mulțimea numerelor reale, iar Π este o aplicație continuă $X \times R \to X$ ce satisface axiomele

I. $\Pi(x,0) = x, \qquad \forall x \in X$

II. $\Pi(\Pi(x,t_1)\,t_2) = \Pi(x, t_1 + t_2), \qquad \forall x \in X \quad \text{și} \quad \forall t_1, t_2 \in R.$

Noțiunea de sistem dinamic este o generalizare a acelei de sistem diferențial ordinar. De aceea, este normal să întîlnim în teoria sistemelor dinamice unele noțiuni împrumutate direct de la sistemele diferențiale. Uneia din ele — stabilitatea — îi este consacrată o bună parte a comunicărilor (J. D. Baum, V. Lakshmikantham, P. Seibert, George R. Sell, G. P. Szego). Alte comunicări se ocupă de aspecte topologice ale acestei teorii (Nam P. Bhatia, A. W. Knapp, G. W. Mackey, Toro Ura, etc.). Volumul este destinat specialiștilor în una din ramurile: ecuații diferențiale, funcții aproape periodice, grupuri topologice.

A. Corduneanu

SCORZA DRAGONI G., *Elementi di Analisi Matematica.* Vol. **III**, *La Teoria elementare dell'Integrazione*, Terza Ed., Padova, CEDAM, 1969, 582 pp.

Le fait d'avoir vu paraître dans un très bref délai de temps la troisième édition de l'excellente oeuvre consacrée à l'Introduction à l'Analyse Mathématique due à l'illustre mathématician italien Giuseppe Scorza Dragoni ne peut que nous rejouir. C'est bien un véritable hommage de la plus haute appréciation rendu à celui-ci par des spécialistes et des étudiants.

La clarté cristalline de l'exposition, d'une haute teneur scientifique, héréditée sans doute de son illustre Père, notre vénéré Maître Gaetano Scorza, n'en est que l'une des qualités essentielles de ce volume.

Le réf., tout en renonçant de reproduire ici des détails qu'il a donné auparavant dans ce *Bulletin* concernant le contenu, le style et les méthodes exposées dans ce troisième volume, se limite a souligner qu'il le trouve assez adéquat pour une partie du programme de la première année de nos instituts polytechniques.

D. Mangeron

MILLER K. S., *Linear Difference Equations.* V. A. Benjamin, New-York — Amsterdam, 1968, X+105 pp.

Le livre de M. Kenneth S. Miller n'est pas uniquement une monographie, mais encore une introduction moderne et originale dans la théorie des équations aux différences.

En utilisant la notation matricielle et les méthodes de l'analyse fonctionnelle, l'Auteur nous présente avec un style concis et élégant, dans les deux premiers chapîtres de son livre, les principes fondamentaux de la théorie des équations aux différences (le théorème d'existence et d'unicité, des propriétés asymptotiques des solutions, etc.) et encore beaucoup de résultats théoriques concernant les équations vectorielles d'ordre supérieur et sur l'opérateur adjoint.

Des méthodes spéciales pour le calcul des solutions font l'objet du troisième chapître; on expose une méthode basée sur la composition des opérateurs, la méthode des intégrales de Laplace et encore, celle des fonctions génératrices.

Dans le 4-ème chapître l'auteur expose quelques applications des équations aux différences dans la théorie des „time series".

Le livre est adressé aux lecteurs avancés dans l'étude des mathématiques modernes, aux étudiants en mathématiques et aussi, aux spécialistes dans le domaine des équations différentielles et des équations aux différences.

V. Murgescu

MAYER O., *Geometrie proiectivă.* Ed. Acad. R. S. România, Buc., 1970, 800 pp.

Dans l'Édition de l'Académie de la R. S. Roumanie vient de paraître en roumain le traité de *Géométrie projective* par O. Mayer, ancien professeur de l'Université de Jassy. La géométrie projective des espaces à plusieurs dimensions y est exposée

analytiquement, en partant de la notion fondamentale de groupe de transformations et de celle de rapport anharmonique (birapport). On poursuit rigoureusement la réalisation pour la géométrie projective de l'idée de F. Klein exposée dans son programme d'Erlangen. Le livre a été écrit en 1942—1949 et imprimé pour la première fois sous forme lithographiée. Vu que la géométrie projective était déjà complète à cette époque, le traité de O. Mayer représente la forme classique et en même temps originale concernant cette matière. Il contient de vastes contributions personnelles, parmi lesquelles nous pouvons citer particulièrement le problème d'orientation des espaces réels de dimension impaire.

Le livre comprend cinq chapitres traitant la dépendance linéaire et les espaces linéaires, les birapports, les propriétés d'ordre dans les espaces réels, les homographies et les antihomographies, les quadriques et les complexes linéaires. C'est une exposition encyclopédique et, on pourrait dire, exhaustive de la géométrie projective et pour cella le livre s'impose comme un oeuvre unique dans la littérature universelle. Le traité possède un index de matières, de noms, la bibliographie des travaux cités dans le texte, la table de matières en roumain, traduite en anglais, en français et en russe, ainsi qu'un tableau des notations utilisées. La matière de la géométrie projective est présentée dans le cadre de la théorie des ensembles et de la théorie des groupes, en considérant de même certaines propriétés topologiques générales. Par cela le traité de O. Mayer se rattache étroitement aux préoccupations des mathématiques modernes et nous espérons qu'il suscitera l'ntérêt des larges cercles de mathématiciens et sera traduit dans d'autres langues. Nous comptons de pouvoir préparer un compte rendu plus détaillé pour un autre périodique.

Vl. A. Șciurevici

GHEORGHIEV GH., MIRON R., PAPUC D., *Geometrie analitică și diferențială.* Vol. I, E.D.P., Buc., 1968, 448 pp.

Apariția manualului de *Geometrie analitică și diferențială* elaborat de profesorii Gh. Gheorghiev, Radu Miron și Dan Papuc constituie un pas de seamă pe drumul îmbunătățirii continue, mai cu seamă sub aspectul calitativ, a literaturii matematice folosită de studenții facultăților de matematică și a celor din institutele politehnice.

Părăsind tiparele clasice, în care eram obișnuiți să vedem o carte de geometrie, autorii prezintă aceleași fapte geometrice, prevăzute de altfel de programă, într-o formă nouă, modernă, riguroasă și foarte atrăgătoare.

Introducerea noțiunilor de algebră vectorială chiar din primul capitol, face posibilă aplicarea metodei vectoriale în prezentarea tuturor noțiunilor, nu numai în spațiul cu trei dimensiuni ci și în plan. Se realizează astfel o unitate în expunere, care a lipsit în mare măsură în expunerile de pînă acum.

Predarea în paralel a problemelor în R_2 și R_3 duce la o sistematizare și înlănțuire logică a noțiunilor și totodată la o mare economie de timp, foarte prețios, ținînd seama că prin reducerea duratei de studiu, fiecare disciplină resimte necesitatea unei stilizări și concentrări a materialului ce trebuie transmis studenților. Foarte bine este plasat și dozat capitolul *Transformări liniare*, ca auxiliar pentru clasificarea metrică a curbelor și suprafețelor de ordinul al doilea, și studiul proprietăților diametrale și asimptotice.

Concizia stilului și claritatea în expunere dovedesc vasta experiență didactică a autorilor, de care pot beneficia din plin toți cei ce vor consulta manualul.

R. Frangu

MIRON R., *Geometria configurațiilor Myller.* Ed. Tehn., Buc., 1966, 110 pp.

Autorul lucrării, prof. Radu Miron, cunoscător și continuator al operei marelui nostru geometru, Al. Myller, dezvoltă una din ideile fecunde ale savantului ieșan, în legătură cu paralelismul în sens Levi-Civita.

După ce defineşte „configuraţia Myller" generală, $\mathfrak{M}$, formată dintr-o curbă C, o familie de plane definite pe C şi o familie de direcţii definite pe C şi aparţinînd planelor corespunzătoare, stabileşte ecuaţiile ei fundamentale, calculează şi interpretează geometric invarianţii, introduce familiile de direcţii ale configuraţiei şi paralelismul lor.

Ca un caz particular, autorul studiază configuraţiile Myller $\mathfrak{M}_t$, familia de direcţii fiind tangentă curbei C, pe care le aplică în încheiere la studiul suprafeţelor, insistînd asupra celor mai importante aplicaţii ca: sistemul complet de invarianţi pentru o curbă pe o suprafaţă, paralelismul direcţiilor pe suprafaţă, concurenţa în sens Myller.

Tema prezintă o importanţă deosebită nu numai prin aceste aplicaţii ci şi prin aportul pe care-l aduce în geometria altor spaţii decît cel euclidian ca spaţiul afin, proiectiv, cu conexiune liniară.

Prin claritatea şi sobrietatea stilului, caracteristic geometrului Radu M i r o n, prin ordinea şi înlănţuirea logică a faptelor, cartea cucereşte de la primele pagini şi se citeşte cu multă plăcere. *R. Frangu*

NICOLESCU L. J., STOKA M. J., *Matematici pentru ingineri*. Vol. I, Ed. Tehn., Buc., 1969, 432 pp.

În această lucrare autorii îşi propun ca în două volume să pună la dispoziţia inginerilor şi studenţilor de la institutele tehnice de învăţămînt superior un bogat material din domeniul matematicii moderne, util tuturor şi necesar pentru cercetarea ştiinţifică în tehnică. Volumul I recenzat cuprinde 7 capitole:

I. *Teoria cîmpurilor*; II. *Funcţii de o variabilă complexă*; III. *Spaţii vectoriale*; IV. *Calculul tensorial*; V. *Elemente de teoria măsurii şi integrala Lebesgue*; VI. *Serii trigonometrice*; VII. *Calculul operaţional*.

Capitolele I, II, VI şi VII cuprind o patre din materialul care se predă studenţilor din Institutele Politehnice la cursul de matematici speciale.

Capitolele III, IV şi V reprezintă un material nou.

În capitolul III, după ce se introduc spaţiile vectoriale şi elemente de algebră matricială, se trece la spaţii normate, spaţii Banach, spaţii Hilbert şi sisteme ortogonale.

Prezentarea este riguroasă, concisă şi cuprinde toate teoremele fundamentale pentru dezvoltarea proprietăţilor acestor spaţii.

În cap. IV definiţia tensorului este dată folosind produsul tensorial a mai multor spaţii vectoriale, după care se introduc tensorii afini, euclidieni şi algebra tensorială; autorii trec la problema fundamentală a analizei tensoriale introducînd operatori diferenţiali în coordonate curbilinii. Capitolul se încheie cu spaţii riemanniene.

În cap. V, plecînd de la noţiunile de mulţimi măsurabile şi funcţii măsurabile se defineşte integrala Lebesgue pentru funcţii de o variabilă, determinîndu-se proprietăţile ei. Ar fi de dorit ca în vol. II autorii să dezvolte şi teoria integralelor multiple în sens Lebesgue. După ce sînt prezentate funcţii sumabile, capitolul se încheie cu spaţii L^2 şi sisteme ortogonale de funcţii.

Ţinînd seama de faptul că această carte se adresează în primul rînd inginerilor care urmăresc mai cu interes rezultatele conţinute în teoreme pentru a le putea aplica în practică şi sînt mai puţin interesaţi să urmărească o demonstraţie prea lungă şi complicată, credem că autorii ar putea să introducă într-un apendice final unele din aceste demonstraţii menţionînd în acest caz în text numai definiţiile riguroase, condiţiile în care se tratează problema, metoda de demonstraţie şi rezultatele obţinute. Menţionăm că unele teoreme importante sînt numai enunţate (p. 334, teorema F u b i n i, fiind indicată demonstraţia din lucrarea [54] care nu poate sta la dispoziţia cititorului). O trimitere la acest apendice final ar rezolva şi astfel de situaţii.

Credem că această carte răspunde unei necesităţi actuale de a informa la nivel corespunzător pe ingineri, cercetători, contribuind astfel la fundamentarea şi răspîndirea problemelor de organizare ştiinţifică a producţiei. *St. Ruscior*

BORȘ C. I., *Teoria elasticității corpurilor anizotrope*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1970, 518 pp.

This monograph presents some results obtained by various authors in the field of elasticity for anisotropic bodies. The work consists of eleven chapters and an appendix.

In the first chapter *Elements of the mechanics of elastic bodies* the strain and stress tensors are introduced and then the equations of motion and equilibrium and the equation of heat conduction are established. Also, the generalized Hooke's law is given. Making use of the results obtained by Green and Rivlin, the general equations are deduced also by thermodynamics considerations. The fundamental ploblems of elasticity are enunciated and the theorem of uniqueness, Betti's and Castigliano's formulae are given. Also Saint-Venant's principle is formulated.

In chapter 2 *Spatial problems*, making use of associated matrices the displacements are represented by potentials. The transversely isotropic case is discussed in detail and the cases when the problems for anisotropic bodies can be reduced to isotropic case are established.

Chapter 3 *Axysymmetrical deformations* deals with some results of Lechnitzky concerning the transversely isotropic case, the problem of axysymmetrical deformations in orthotropic bodies etc.

In chapter 4 *State of plane stress* is used generally the stress function method. Some results of Green and Tayllor are given and the method of Fourier transformations is applied to orthotropic plates.

Chapter 5 is entitled *State of plane strain*. For bodies with rectilinear anisotropy the stress functions are expressed with the help of complex functions and Sherman's theorem for the existence of the solution is presented. Some results of Bashelishvili are mentioned in connection with the solution of some plane problems in elasticity by means of potentials. Green method is exposed and the relation with Lechnitzky's method is given by solving the equations of elasticity for anisotropic bodies in complex coordinates. General equations are established for the state of plane strain for bodies with general cylindrical anisotropy.

Chapter 6 *Homogeneous anisotropic bars* considers the orthotropic bars and particularly the bars with one plane of elastic symmetry. It contains five parts, namely: general considerations, torsion of homogeneous bars, the bending of beams by transverse load, cylindrical bars with general anisotropy and elastic bars with cylindrical anisotropy.

Chapter 7 *Cylindrical composite bars* presents particulary some results obtained by the author. The bar considered here is in the form of a cylinder containing several cylindrical hollows, each of which is filled with a core of another material soldered along its surface of contact with the initial cylinder. The materials of which the composite bare is made are orthotropic or anisotropic with one plane of elastic symmetry. Here are examined the torsion, the tension and the bending in the case when Poisson's coefficients are the same and when they are different.

Chapter 8 *Cylindrical nonhomogeneous bars loaded on the lateral surface* gives the results of Chatiashvili in the Almansi-Michell problem and in the Almansi's problem for orthotropic case and for the situation when the materials out of which the bar consists have one plane of elastic symmetry.

In chapter 9 *Almost cylindrical bars consisting of several materials* the bending due to couples, the extension under a longitudinal load, the torsion and the bending by a transverse load are studied. The material are orthotropic or with one plane of elastic symmetry.

Chapter 10 is entitled *Other results on the noncylindrical bars and a remark on Almansi-Michell problem*. Here are given some results concerning the almost cylindrical bars, the slightly curved bars, the slightly twisted bars and some considerations on Almansi-Michell's problem. This results represent author's recent contribution in this domain.

The last chapter *The thermoelasticity of anisotropic media* is divided into three parts, namely : spatial problems in thermoelasticity, plane problems in thermoelasticity and thermal stresses in anisotropic composite bars.

The appendix contains the method of associated matrices due to Moisil.

Editorial Staff of the B.I.P.I.

BALLA D., DEUTSCH R. V., *Introducere în fizica temperaturilor joase*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1970, 493 pp.

The purpose of this introduction to low temperature physics is to place at the physicists disposal a systematized material necessary to get them accustomed with the low temperature physics.

The first two chapters contain theoretical basis topics necessary to the understanding of the following chapters. In the first chapter proceeding from the study of the Schrödinger equation solution properties, the problems related to the isoenergetic and Fermi surfaces are examined. In this way the Brillouin zones and the energy bands are introduced and finally the theoretical methods used for the study of the isoenergetic and Fermi surfaces are presented. In the second chapter a concise description of the principles of the phenomenologic thermodynamics in a form corresponding with the presence of the electric and magnetic fields and a systematic exposition of the statistical physics methods used in the following chapters are given. At the same time the thermodynamics potentials and chemical potential are introduced. In order to point out some important effects in the low temperature physics the particular example of the ideal and real gases are examined.

In chapter 3 the practical methods used for the realization of low temperatures are described. A very concis survey of the topics related to air liquefaction is given. A large range of methods used for the realization of the low and ultra-low temperatures is presented (inter alia the magnetic methods are studied in detail).

Chapter 4 is concerned with the temperature measurement methods. After the presentation of the principles and the fixed point used for the measurement of the temperature the different experimental methods used for this purpose are described.

In chapter 5 the magnetic properties of the substances at low temperatures are presented. On the one hand, proceeding from the statistical physics methods the behaviour of the diamagnetic, paramagnetic, ferromagnetic, antiferromagnetic and ferrimagnetic substances at low temperatures is separately described. On the other hand, specifical phenomena at low temperature as de Haas—van Alphen effect, the cyclotron resonance, the orientation of the nuclei at low temperatures etc. are analysed.

Chapter 6 deals with the theory of the specific heats of solids at low temperatures. Some anomalies characteristic of the behaviour of the substances at low temperature are indicated.

Chapter 7 is concerned with the transport phenomena in solids at low temperature. The theory of the thermal and electrical conductivities as well as the theory of the thermoelectrical phenomena in metals at low temperature are analysed. The influence of the magnetic fields on the electrical conductivity and the possibility of the Fermi surface topological properties investigation are examined. Several experimental investigation methods (inter alia the method based upon the anomalous skin effect) are described.

Chapter 8 gives a concise description of the liquid helium properties. After a general survey of the essential experimental results, related to the properties of the $^4_2$He, the theory of the suprafluid helium and the experiment pointing out the thermomechanical effects and the problems related to the thermal conductivity of the He II are briefly exposed. The second section of this chapter refers to the experimental and theoretical results pertaining to the properties of the $^3_2$He and to the specific properties of the mixture of $^4_2$He and $^3_2$He.

In the last chapter the experimental and theoretical results refering to the superconductivity are presented. After a survey of the experimental results a

synthesis of the essential elements of the modern superconductivity theories is given. The essential aspects of the phenomena related to the most recent investigations are emphasized pointing out the peculiarity of the type-II superconductors and the J o s e p h s o n effect.

Editorial Staff of the B.I.P.I.

ПЕХОВИЧ А. И., ЖИДКИХ В. М., *Расчеты теплового режима твердых тел.* „Энергия", Л., 1968, 304 стр.

This book, especially meant for the calculation of thermic working conditions of solid bodies and the determination of thermophysic characteristics of materials, can be applied to all the physic phenomena, which are described by an equation having the form $\partial\psi/\partial\tau = K\nabla^2\psi + A$, e.g., conduction of heat, or the similar phenomena such as scattering of substance, turbulent diffusion, distribution of small particles in liquids and gas, scattering of neutrons, conductibility in long conductors with small inductivity, etc.

The book has two parts: the first one points out to the manner of solving some specific problems based on the laws of conduction of heat — and the second one, which has the character of a guide, gives the graphs which permet to make the calculations imposed by the problems of the first part.

The book is addressed to engineers and scientific researchers who are working in the field of heat transport, being a precious and valuable guide.

E. Luca

SCHLICHTING H., *Grenzschicht-Theorie.* Fünfte Ed., G. Braun—Karlsruhe, 1969, 716 S.

Lucrarea a apărut în condiții editoriale perfecte în Ed. G. Braun—Karlsruhe, fiind la a cincea ediție.

Conținutul lucrării se identifică cu stadiul actual al problemelor referitoare la fenomenele din stratul limită. Fiecare capitol și subcapitol este rezultatul unei prelucrări de sinteză atente, a unui bogat material bibliografic prezentat la finele capitolului, pe întreaga lucrare totalizîndu-se 524 trimiteri bibliografice. Se remarcă totodată și o dozare rațională a materialului grafic și tabelar (386 figuri și 34 tabele numerice).

În tratarea lor, problemele includ aspectele fenomenologic, teoretic și aplicativ. Rezultatele teoretice, obținute prin folosirea metodelor matematice moderne, au drept suport exemplificări dintre lucrările experimentale, ce nu pot fi supuse dubiului. Dintre acestea fac parte și cele efectuate în cadrul Institutului de cercetări aerodinamice din Göttingen, de prestigiu mondial, al cărui director este prof. Hermann S c h l i c h t i n g.

Prin tratarea problemelor cuprinse în cele 25 capitole (716 pag.) dintre care enumerăm pe scurt: legile care guvernează mișcările fluidelor vîscoase, stratul limită laminar, trecerea de la regimul laminar la cel turbulent, probleme de transfer de căldură, etc., lucrarea devine de un deosebit interes atît pentru învățămîntul universitar tehnic, cît și pentru cadrele de cercetare și proiectare, pentru toți cei interesați de soluționarea problemelor de transfer de masă și căldură, construcția de mașini, unde intervin probleme strîns legate de hidrodinamica stratului limită.

C. Ciobanu

НЕСМЕЯНОВ А. Н., *Химия ферочен.* Изд., „Наука", М., 1969, 606 стр.

Acad. A. N. N e s m e i a n o v, chimist organician cu renume mondial, și-a consacrat o bună parte din activitatea sa studiului combinațiilor organometalice. Apariția cărții *Chimia ferocenului* în editura „Nauka" din Moscova (1969), constituie o încununare a realizărilor în acest domeniu.

Totalizînd 606 pagini, 106 tabele, 41 figuri și 1113 indicații bibliografice, cartea cuprinde lucrările acad. A. N. Nesmeianov și ale școlii sale din perioada 1959—1969,

După o prezentare a dezvoltării chimiei ferocenului în U.R.S.S. și a noutăților în acest domeniu, se trece la o clasificare în nouă capitole a lucrărilor după tipuri de reacție (reacții nucleofile, electrofile, homolitice) și după natura substituenților din molecula de ferocen (reacții de alchilare, acilare, halogenare, fosforilare, etc.).

Un capitol special cuprinde lucrări ce se ocupă de efectele electronice întîlnite la compușii de tip sandwich.

Studiul structurii derivaților de ferocen pe baza analizei spectrale constituie obiectul a o serie de lucrări ce formează cap. VIII.

În ultima parte a cărții se întîlnesc lucrări referitoare la unele metode moderne de separare a derivaților de ferocen (cromatografia gaz-lichid) și la studiul stabilității termice a acestora.

Materialul cuprins în această carte constituie o bogată sursă de informații pentru cercetătorii interesați în chimia compușilor organometalici, profesori, studenți și cadrele de specialitate din industrie.

T. Lixandru

LENZ R. N., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. Interscience Publishers, New York, 1967, 837 pp.

Lucrarea prof. Robert W. Lenz — constituie o apariție deosebit de valoroasă în domeniul chimiei compușilor macromoleculari. Volumul cuprinde 837 de pagini, citînd în cele 18 capitole 2370 referințe bibliografice.

Materialul expus tratează în principal mecanismul reacțiilor de formare a polimerilor, grupînd în cadrul acestora monomerii funcție de susceptibilitatea lor în sistemele de reacție.

Primul capitol cuprinde o clasificare a reacțiilor de polimerizare. Cap. II tratează relațiile între structură și proprietățile polimerilor înalți — subliniind conformația polimerilor, distribuția greutăților moleculare etc.

Capitolele III—XVI fundamentează teoretic și sistematizează mecanismele de polimerizare, în fază omogenă (radicalic, anionic, cationic) și heterogenă. Corelate cu structura monomerilor utilizați și a polimerilor obținuți, ultimele două capitole cuprind reacții sintetice și de degradare aplicate pe polimeri.

Subliniem de asemenea nivelul științific ridicat și condițiile grafice deosebit de îngrijite în care a apărut volumul.

Această carte realizată potrivit concepțiilor moderne ale chimiei-fizice și chimiei organice, ce beneficiază de o tratare gradată și descriptivă, se recomandă ca una dintre cele mai bune sinteze în acest domeniu.

V. Rusan

MERZ L., *Grundkurs der Messtechnik*: Teil **I**, *Das Messen Elektrischer Grössen*; Teil **II**, *Das elektrische Messen nichtelektrischer Grössen*. R. Oldenbourg Verlag, München — Wien, 1968.

Das Erscheinen der beiden Teile des Grundkurses für Messtechnik von Prof. Dr. Ludwig Merz stellt, gewiss, ein freudebringendes Ereignis für den sich an die elektrische Mestechnik Interessierenden dar.

Auch nur eine flüchtige Beschtigung des Buche ist hinreichend um seine hervorragende Qualität — sowohl in Verbindung mit dem Inhalt, als auch mit der Gestalt — zu entdecken.

Ich möchte, soweit der Raum zur Verfügung steht, die Arbeit unter diesen zwei Gesichtspunkten analysieren.

Zuerst untersuchen wir kurz den Inhalt. Ich glaube dass selbst die Art, in der das Lehrfach definiert ist, als besonders kategorisch und originell betrachtet werden kann. Der Verfasser entwirft allgemeinerweise die elektrische Messtechnik in der sowohl das Messen elektrischer Grössen, als auch das Messen nichtelektrischer Grössen sich einer gleichen Berücksichtigung erfreuen. Das Eigenschaftswort „elek-

trisch" begrenzt aus dem grossem Gebiet der Messtechnik nur dasjenige, das man mit elektrischen Verfahren, ausführt. Anders gesagt, soll das Wort als Mittel und nicht als Ziel an sich verstanden werden. Im Gegensatz dazu, sind auch heute in Europa manche Lehrgangsrichtungen (in Hochschulen), die mit Vorrecht das Messen elektrischer Grössen eingehend behandeln, während sie das Messen nichtelektrischer Grössen als einer von der Technik letztens auferlegten Fortschritt, betrachten. Gewiss, diese getrennte Behandlung ist die Folge der Tradition, die häufig im Wiederspruch mit der modernisierung ankommt.

Eine weitere Grundidee des Verfassers besteht darin, dass er die elektrische Messtechnik als eng verflochten mit der Regelungstechnik ansieht, und dies gibt er mit anschaulichen Mitteln (siehe das witzige Beispiel von Seite 14, Zeile 12, T. I) wieder. Diese Tatsache erscheint als ganz rechtsglüchtig, wenn man bedenkt dass das elektrische Messen nichtelektrischer Grössen uns die Mehrheit der Automatisierungsglieder (die Messfühler) liefert. Der Verfasser betont die philosophische Bedeutung des Messens als ausschliessliche Quelle naturwissenschaftlicher Erkenntnis indem er den berühmten Satz von Max Plank erwähnt: „In der Physik existiert nur das, was gemessen worden ist", und das stellt sein Verdienst dar. Dank seines flinken Anpassungsverwögens dient heute die elektrische Messtechnik vielen Gebieten der Wissenschaft, z. B.: Astronomie, Medizin, Chemie, Biologie, Kerntechnik, Raumfahrttechnik, usw.

Die Gliederung des ersten Teils in sechs Kapitel erscheint als ganz zweckmässig entworfen. Die bisherigen Ideen stellen die Überlegungen des ersten Kapitel dar.

Ich möchte, wenn auch nur flüchtig, etwas das zweite Kapitel, nämlich *Messgrössen und Messeinheiten* sagen. Ich glaube dass überall, das Einheitenproblem für den Studenten, wegen der Koexistenz dar in verschiedenen Arten und Epochen geborenen Messeinheitensysteme, manche Schwierigkeit darstellt. Daher gelingt es die geschichtiche, eingehende Behandlung, die Prof. Merz in diesem Kapitel unternimt, viele Missverständnisse zu beseitigen. Sie liefert dem Leser, dem eine angemessene Bibliographie zu wenig zugänglich ist, wertvolle, dokumentarische Ideen.

Gerade als eine allgemeine Bemerkung betreffs des ersten Teils man Tendenz des Verfassers erwähnen die modernsten Anschauffungen der Wissenschaft in dem Kurs einzufuhren (Nachrichtentechnik, selbsttätige Messbrücken und Kompensatoren mit digitaler Abbildung).

Der zweite Teil, sei er auch eines ausgedennteren Raumes, hat jedoch eine einfachere Struktur. Er gliedert sich in drei grosse Kapitel, gemäss dem Verlauf des Messens nichtelektrischer Grössen.

Erstes Kapitel (A), gewöhnt uns an einige Grundgedanken des Buches nämlich: das einige Problem des Messens, die Instrumentierung, Übertragungsglieder für Prozessführung, Gewährleistung der Sicherheit. Bezüglich des letzten Begriffes bemerken wir das moderne Sicherheitssystem der Kerntechnik, unter der Benennung „Zwei-von-Drei" bekannt.

Zweites Kapitel (B), beginnt mit der behandlung der statischen und dynamischen Eigenschaften des Messfühlers, der gerade als Ziel die erfassung und umwandlung nichtelektrischer Grösse in eine elektrisches Signal hat. Hier ist erkält, mittels der besonders richtig ausgeführten Zeichnungen, eine grosse Verschiedenartigkeit von Messfühlern (ungefähr 90 Glieder) die folgenden Gebiete berühren: mechanische Grossen (Länge, Winkel, Kraft, Druck, Durchfluss, Drehzahl), Temperatur, photometrische Grössen, ionisierende Strahlung, automatische Analysgeräte. Viele solche Messfühler stellen die Anwendung der letzten technischen Entdeckungen (z. B.: digitale Messung der Längen, Alphatron, Heissleiter-Wiederstände, kompensierendes Wechsellicht-Photometer, Niveaumessung mittels radioactiver Strahlung) dar.

Drittes und letztes Kapitel (C), wird dem Studieren des Messumformers gewidmet. Er spielt die Rolle um das Ausgangssignal des Messfühlers am Eingang eines Messverstärkers anzupassen (Messeinsatz) und dann zu verstärken das elektrische

Signal auf eine normierte und eingeprägte Grösse (Messverstärker). Es gilt hier insbesondere zu beachten die beweisfächige Analyse der additiven und multiplikativen Störgrössen und auch die systematische Behandlung der Gegenkopplungsarten an Messverstärken. Im allgemeinen das Buch von Prof. Merz beurteilend, kann man annehmen, so gar projektierenden Ingenieuren, hier ein von dokumentarischer Bedeutung grosser Reichtum der gegenständlichen Data zur Verfügung steht: Werkstoffe, Ausfuhrüngsformen, bedeutungsvolle Konstanten (Messwerkkonstante, mechanische Gütefaktor), einige graphische Lösungen (Skalenverlauf des Kernmagnetmesswerks).

Der häufige Rückanspruch an technische Normen VDE zu deren Ausarbeitung der Verfasser selbst beitrug, hat zur Folge dass die Begriffsbestimmungen zweifellos werden.

Aber nicht weniger verdienstvoll ist die Gestalt in der das Buch ausgeführt wird. Als Träger einer umfangreichen und langdauernden — sowohl wissenschaftlichen, als auch lehrhaftlichen — Erfahrung, beherrscht der Verfasser eine einfache, klare und lapidare Sprache. Die Mitteilung neuer Ideen und Begriffe geschieht unmitelbar und nicht umständlich. Die mathematischen Beweisführungen werden streng verfolgt, sie haben eine genaue Adresse (z. B.: die Aufstellung der mechanischen Gütefaktor der Messgeräte, die einfache und erzieherische Aufklärung der Steuerung einer nichtlinearen Wiederstände). Schliesslich, die unfehlbare Ausführung der mehr als 300 Zeichnungen aus dem text verleiht dem Buch einen ganz ästhetischen, anziehenden und vertrauten Anblick. Alles ist gemäss dem beruhmten, kritischen Kanon von Boileau der besagt: „Ce qui l'on conçoit bien, s'énonce clairement".

Kurz gesagt, kann man annehmen dass die klare und erzieherische Ausführung machen das Buch gerade zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel zur Verfügung der Studenten, während der Reichtum der Dokumentarischen, neuen Data es als ein „up-to-date" für die Erforscher empfiehlt.

P. Pogînceanu

JACOBS P., JADIN V., *Mesures électriques. Courant continu, courant alternatif à basse fréquence.* Dunod, Paris, 1968, XVI+472 pp.

Cartea reprezintă un manual modern de măsuri electrice care servește ca bază a instrucției studenților electricieni de la Facultatea politehnică din Mons (Belgia).

Autorii, profesor P. Jacobs și șef lucrări V. Jadin, reușesc să prezinte, cu mare claritate, într-un singur volum, întreaga gamă de mijloace și metode de măsurare a mărimilor electrice și magnetice utilizate în domeniul frecvențelor joase și audio. Studiul riguros științific, clar și concis, permite în același timp expunerea unui bogat material într-un spațiu tipografic limitat și asimilarea acestuia cu eforturi minime, deoarece studiul conținutului nu necesită decît cunoașterea unor noțiuni fundamentale de matematică și electrotehnică.

Volumul cuprinde șapte capitole. În primele trei sînt prezentate principiile constructive, teoria și proprietățile instrumentelor de măsură clasice și ale transformatoarelor de măsură. În capitolul al patrulea sînt definite metodele de măsură și analizate amănunțit erorile posibile ale diverselor metode, domeniu în care unul din autori are contribuții originale. După o succintă prezentare, în capitolul al cincilea, a elementelor circuitelor de măsurare (măsurări de precizie, divizori de tensiune de precizie, surse etalon), în capitolul al șaselea sînt prezentate metodele de măsurare a mărimilor electrice și magnetice, diverse dispozitive de măsurare (compensatoare, punți) precum și metodele de etalonare a instrumentelor de măsură. Ultimul capitol, al șaptelea, studiază principiile constructive, funcționarea și utilizările aparatelor electronice de măsură (aparate analogice, numerice, înregistratoare electronice, punți de măsură automate etc.).

Pe lîngă cunoștințele cuprinse în text, autorii oferă cititorului multiple posibilități de informare prin numeroase trimiteri bibliografice (cca. 100 de lucrări citate).

Una din particularitățile cărții constă în aceea că instrumentele sau dispozitivele de măsură studiate în text sînt, în majoritate, însoțite de prezentarea unor exemple concrete, alese din aparatura de măsură recent construită, ceea ce permite cititorului să ia cunoștință de caracteristicile și performanțele realizărilor actuale în domeniu.

Demn de remarcat este sistemul de notare adoptat care permite cititorului, în cazul unor eventuale reveniri sau trimiteri, să determine, în mod simplu și precis, locul în care se află textul, relația sau figura căutată.

Cartea, de nivel superior, bogată în conținut, atractivă ca formă și îngrijit prezentată, constituie un important și interesant instrument de instrucție și documentare, util tuturor acelora care lucrează în domeniul măsurilor electrice.

D. Bărbulescu

BENEDIKT H., RAUM G., TRÄNKLER H.-R., *Übungsaufgaben zum Grundkurs der Messtechnik.* R. Oldenbourg Verlag, München — Wien, 1968.

Das Buch legt eine Reihe von Äbungsaufgaben dar, die gerade als Anwendungen des von Prof. Dr. Ludwig Merz in der Technischen Hochschule München unterrichteten Grundkurses der Messtechnik gelten könen.

Die Mehrheit der 36 Probleme exemplifiziert schrittweise fast alle Abschnitte des ersten Teiles des Kurses (Das Messen elektrischer Grössen), während das Übrige nur die bezeichnendsten Probleme des zweiten Teiles (Das elektrische Messen nichtelektrischer Grössen) behandelt.

Die Übungsaufgaben sind sorgfältig so ausgewahlt, dass sie dem Leser vollkommene Verallgemeinerung, eine klare Auslegung der Phänomene und die zahlenmässigen Berechnungen gemäss der Wirklicheit, anbieten.

Der Lösungsweg, den die Verfasser zeignen, ist ganz elegant und möglichst kurz.

Dem Leser bleibt eine klare Idee bezüglich der Ausführungsdimensionen eines Messgerätes oder einer Messeinrichtung, der Grössenordnung einiger zahlenmässiger Beiwerte und sogar der richtigen Anwendung der Einheitensysteme.

Die Gestalt der Darlegung besitzt dieselben verdienstvollen Eingenschaften wie der Grundkurs, nämlich: kurzgefassten, klaren Stil, tadellos ausgeführte Bilder, was den Inhalt leicht erfassbar macht.

Die erwahnten Eigenschaften empfehlen das Buch gerade als ein gutes Hilfsmittel zur Verfürung der Studenten, Projektverfasser und derjenigen, die sich mit der Messtechnik in der Ausnützung befassen.

P. Pogînceanu

BRUINS P. F., *Plastics for Electrical Insulation.* John Wiley and Sons, New York, 1968.

L'ingénieur électricien d'aujourd'hui, amené à établir le projet ou bien à exploiter une installation électrique composée entièrement ou partiellement de polymères synthètiques, trouvera dans ce livre un bien précieux appui.

Prenant comme point de départ les connaissances les plus récentes du domaine de la physique ou de la chimie des polymères, les auteurs du livre présentent tout d'abord le comportement des isolants électriques réalisés à partir des polymères dans le champ électrique, (pertes diélectriques, percement, décharges partielles) de même que sous l'influence d'autres facteurs (température, humidité, arc électrique, radiations, sollicitations mécaniques, agents chimiques, contamination, etc.); une place importante est accordée au vieillissement, à la stabilité mécanique et thermique de ce type d'isolants électriques. On passe ensuite à la description des principaux polymères utilisés pour l'isolation électrique moderne: polysty-

rène, poléthylène, téréphtalate de poléthylène, teflon, silicones, diverses laques: on donne des renseignements précieux sur les performances et les limites de ces matériaux surtout en ce qui concerne leur stabilité à la température, leur rigidtié diélectrique et le travail à des fréquences élevées.

Bien que composé d'une série de compte-rendus, le livre se présente comme un ensemble unitaire; le style simple et clair le rend accessible même à ceux pour qui le domaine des isolants électriques reposant sur les polymères synthétiques est moins familier.

M. Antoniu

BORUCKI L., DITTMANN J., *Digitale Messtechnik. Eine Einführung.* Springer-Verlag, Berlin, 1966.

Die schnelle Entwicklung der Automatisierung der heutigen Herstellungsprozesse hatte selbst die Veränderung des Messvorgangs zur Folge. Nämlich, die klassische, analoge Messwertausgabe wird nun von dem Verfahren der zahlenmässigen Messwertausgabe, d.h. der sogennanten digitalen Messtechnik, ersetzt.

Im obenerwähnten Buch suchen die Verfasser die Grundbegriffe des neuen Lehrfachs zu entwerfen.

Als erstes, stellt man in allgemeinen fest, was „messen" und insbesondere was „digitale Messung" (Gesamtheit der Operationen: Vergleichung-Quantisierung-Zählung-Messwertausgabe) heisst. Dann analysiert man kurz die Zahlensysteme (die Betonung fällt auf das Dualsystem, das für digitale Messtechnik am vorteilhaftesten ist) und die Codierungsverfahren, dei die Übersetzung des Messwertes in eine ziffermässige „Sprache" erlauben.

In den übrigen Kapiteln behandeln die Verfasser die gegenständlichen Bestandteile die die Verwirklichung der digitalen Messgeräte ermöglichen, wie z. B.: elektronische, funktionelle Schaltungen, Impulszähler, Analog-Digital-Umsetzer, Ausgabensysteme digitaler Messwerte (mechanische oder optische Zahlensichtgeräte, Lochstreifenausgabe, Messwertdrucker, akustische Messwertausgabe).

Ihre Folge entspricht, gewiss, der Definition der digitalen Messung.

Letztes Kapitel bietet einige Beispiele der industriellgefertigten digitalen Messgeräte an, nämlich: Digital-Ohmmeter, Digital-Voltmeter, Universalzähler für Frequenz-, Zeit- und Mengenmessung, digitales Auswertgerät fur Gasschromatographie.

Die Arbeif ragt sowohl durch ihre lehrhafte Bedeutung (kurze und klare Definitionen betreffs der neuen Begriff) als auch durch ihre dokumentarische Bedeutung (zahlreiche Bilder, Ausführungsmöglichkeiten, angemessene Literatur am Ende jedes Kapitels) hervor. Es gilt hier auch die ausgezeichneten, graphischen Eigenschaften des Buches zu beachten.

So bin ich der Meinung, dass es ihm gelingt all das, was für ein richtiges Verständnis der Wirkungsweise der digitalen Messgeräte notig ist, anzubieten.

P. Pogînceanu

SCHWAB A., *Hochspannungsmesstechnik.* Springer-Verlag, 1969.

Das Buch illustriert die in den letzten Jahren, in der Hochspannungsmesstechnik verwirklichten Fortschritte. Die Erscheinung dieser Arbeit bildet ein wertvoller Leitfaden für den heutigen Fachmann (Ingenieur, Forscher), der, zum Unterschied zu dem von gestern, mit neue und schwierige Fragen, die besonders von der Eindringung der Elektronik in der Starkstromtechnik verursachet sind, gegenübergestellt ist.

Ohne die Klassischen Verfahren aus der Hochspannungsmesstechnik zu geringschätzen habt der Verfasser die moderne Verfahren und Anlagen, die, in diesem Gebiet angewendet sind: die Messung der Stossspannungen mittels Elektronen-

strahloszillograph mit Speicherfähigkeit oder Kerrzelle mit Lichtleiter, die Messung der Scheitelspannungen mit Anlagen die digitaler Anzeige anwenden, die absolute Spannungsmesung und elektrische Fedstärke mit Verfahren aus der Kernphysik, die Messung der sehr starken Ströme mit Anlagen die sich auf den Fanadaysche Effekt stützen, die Messung des dielektrischen Verlustfaktors mittels der Messbrücke mit Stromkomparator, usw., hervor.

Das Buch von Adolf Schwab, das einer vollständiger Zustandigkeit, in einem einfachen, bündigen, deutlichen und anziehenden Stil geschreiben ist, kann nicht nur von den Fachmänner sondern auch von denen, die weniger mit diesem Bereich vertraut sind, mit Nutzen untersucht werden. Zum Schluss, eine Literatur von 550 Titel, die aus den neuesten und repräsäntativesten Arbeiten gewählt wurden, erhält das Interesse der Fachmänner für dieses wertvolles Buch.

M. Antoniu

TEOCHARIS S. P., *Moiré Fringes in Strain Analysis.* Pergamon Press, 1969, 420 pp.

The author, Professor Pericles S. Teocharis of the Technical University of Athens is already known to us by his numerous publications in the field of strain analysis, and particularly, in connection with the methods of strain analysis, based on the moiré phenomenon.

The work formed of 12 chapters has 420 pages and contains 165 figures and a very complete reference table.

The first six chapters are reserved to the principle, and theory of strain analysis methods based on the moiré phenomenon. Moiré fringes obtained with lattices of various shapes are studied. Both the methods of reflection and that of grating printing upon the specimen are presented.

In chapter 7, the above mentioned methods are applied to dynamic stress while in chapter 8 indications are given for application of the methods to curved surfaces. The extensometers used are described in chapter 9, and chapter 10 contains a study of the influence which various deffects of the grating may have on measurement accuracy. A brief presentation of grating production technology is given in chapter 11. The last chapter contains an estimate of the prospects opened by the application of moiré fringes in strain analysis.

The work is extremely valuable, both from theoretical and practical points of view and will certainly contribute to a better knowledge and extension of the methods of strain analysis studies, which present certain advantages over the classical methods.

D. R. Mocanu, D. Horbaniuc

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM * KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Nr. colilor tipar 44,25
planșe liniare 25, planșe autotipii 16

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Iași, str. V. Alecsandri 12
sub comanda 355
Republica Socialistă Rom ânia